PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 8. LWÓW, SIERPIEŃ 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

WALENTY DOMINIK.

PRZYCZYNKI DO STUDJÓW NAD KATALIZATORAMI REAKCJI $CO + H_2O \gtreqless CO_2 + H_2$.

I.

Wiadomo powszechnie, że Badeńska fabryka aniliny i sody stosuje do syntezy amonjaku wodór, otrzymywany działaniem pary wodnej na gaz wodny, względnie jego mieszaninę z gazem generatorowym w obecności katalizatorów [1]). Metoda ta uważana jest powszechnie za najtańszą metodę otrzymywania wodoru. Mimo to kwestja otrzymywania i stosowania odpowiednich do tego celu katalizatorów nie była do niedawna bliżej badana. Dopiero w majowym numerze Industrial and Engineering Chemistry z r. 1926, podają R. M. Evans i W. L. Newton sposoby otrzymywania katalizatorów, nadających się do przeprowadzenia tej reakcji przy bardzo niskich temperaturach, mianowicie około 400° *C*.

Autorowie doszli do rezultatów, dających się streścić następująco:

1. Katalizatory o dostatecznej aktywności dla reakcji: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$, można uzyskać przez strącanie wodorotlenków żelaza lub kobaltu zapomocą amonjaku lub *KOH* i suszenie uformowanego osadu do 150° *C*.

[1]) Najogólniej ujmuje tę zasadę B. A. S. F. w swym D. R. P. 292615 z r. 1912, opiewającym: Metoda otrzymywania wodoru z gazu wodnego lub mieszanin gazowych o podobnym składzie przez katalityczną wymianę między *CO* i parą wodną przy użyciu metali grupy żelaza w szczególności zaś żelaza, kobaltu lub niklu jako katalizatorów, znamienna tem, że opisane metale lub ich tlenki albo też mieszaniny tych ciał stosuje się w postaci delikatnie rozdrobnionej, uzyskanej drogą chemiczną poniżej temperatury czerwonego żaru.

2. Również aktywne katalizatory można otrzymać przez spalanie (ignition) odpowiednich azotanów, lecz katalizatory z wodorotlenków wydają się odporniejsze pod względem mechanicznym.

3. Katalizatory zyskują na trwałości mechanicznej przez dodanie wodorotlenku glinu w ilości kilku procentów.

4. Katalizatory przyrządzone w opisany sposób a oparte na wodorotlenku kobaltu ulegają łatwo zatruciu przez H_2S, CS_2 i COS i nie dają się ożywiać zapomocą strumienia pary wodnej i czyszczonego gazu wodnego.

5. Z katalizatorów opartych na żelazie badali oni na zachowanie się w stosunku do H_2S, CS_2 i COS, katalizator o składzie 95% *Fe*, 5% *Al* i 1% *K*. Okazał się on więcej odpornym niż katalizator kobaltowy na działanie gazów siarkowych, jednak ulegał zatruciu. Zatruty, dawał się ożywić mniej lub więcej dokładnie przez przepuszczanie ponad nim pary wodnej i czyszczonego gazu wodnego.

6. Katalizatory porównywano, przepuszczając przez przestrzeń 10 cm^3 wypełnioną ziarnami katalizatora, mieszaninę 100 cm^3 objętości gazu generatorowego i 300 cm^3 pary wodnej na minutę, co odpowiada szybkości przestrzennej 600 obj./godź., licząc na gaz. W tych warunknch katalizatory kobaltowe dawały przy 380° *C* gaz wylotowy, zawierający około 0,5% *CO*, zaś przy 444° *C* około 1% *CO*.

Katalizatory żelazne z domieszką *Al*, *Mn*, *Ce*, *Cr*, lub *K*, dorównywały poprzednim przy temperaturze 444° *C*, jednak przy 380° dawały kilka procent *CO* w gazie wylotowym.

Wszystkie katalizatory sporządzane były z odczynników chemicznie czystych i z pomocą wody destylowanej.

Badając teoretycznie i doświadczalnie kwestję wodorową i korzystając przytem z wydatnej pomocy M. S. Wojsk., zajmowałem się również katalizatorami dla reakcji

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2.$$

Chodziło w tym wypadku o opracowanie metody masowej fabrykacji tanich katalizatorów, jak również o ożywianie tych ostatnich.

Oczywiście żelazo nadaje się do tego celu najbardziej jako materjał najłatwiej dostępny. Jednakowoż strącanie wodorotlenku żelazowego z roztworu soli żelazowej, sączenie i wymywanie takiego galaretowatego osadu nie przedstawia się zachęcająco dla wprowadzenia tego procesu na większą skalę. Prostszem wydało się powolne odparowywanie roztworu azotanu żelazowego i następne suszenie pozostałości przy stopniowo podwyższanej temperaturze aż do rozkładu azotanu przy około 200° *C*. Otrzymuje się w ten sposób masę twardą o dużej wytrzymałości mechanicznej i wybitnych zdolnościach katalitycznych. Katalizator taki ma bez porównania większą wytrzymałość mechaniczną, niż gdy jest otrzymany przez spalenie lub szybkie wy-

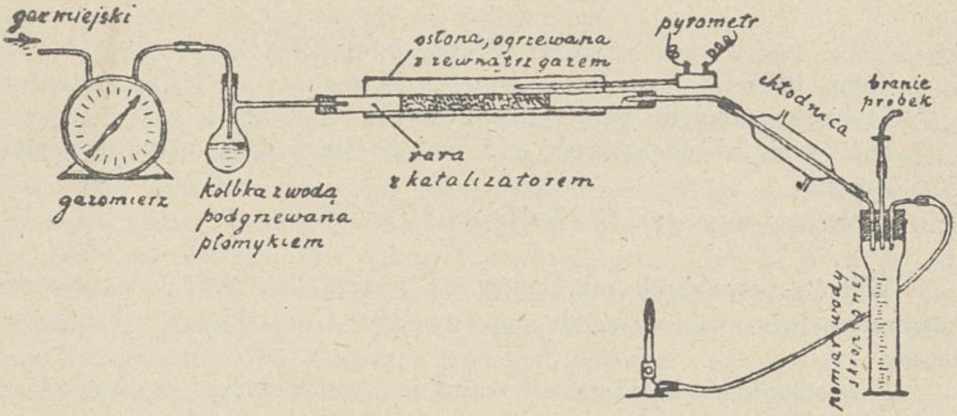
prażenie azotanu. Jako materjał dla otrzymywania azotanu żelazowego okazał się najodpowiedniejszy węglan żelazawy [1]).

Wyrób katalizatora z azotanu w przytoczony sposób nie przedstawia się jednak również bez zarzutu, gdyż odparowywanie poważnych ilości kwasu azotowego z roztworu azotanu żelaza nasuwa także znaczne trudności w wykonaniu na większą skalę. Wobec tego zdecydowano się ostatecznie na zastosowanie reakcji następującej [2]):

$$3\,FeCO_3 + HNO_3 + 4\,H_2O = 3\,Fe(OH)_3 + NO + 3\,CO_2.$$

Wychodząc z pasty strąconego węglanu żelazawego, zawierającego jeszcze znaczną ilość wody, można ograniczoną ilością kwasu azotowego przeprowadzić węglan na wodorotlenek, przyczem pewien nadmiar kwasu azotowego ponad ilość wskazaną przez równanie jest bardzo korzystny, działa bowiem peptyzująco na powstały wodorotlenek, zwiększając przez to wytrzymałość mechaniczną katalizatora po wysuszeniu i wyprażeniu uformowanych z plastycznej masy kształtek.

Z tak przyrządzonemi katalizatorami, wykonano cały szereg doświadczeń, przeprowadzonych z warszawskim gazem świetlnym według załączonego schematu.



Rys. 1.

Gaz świetlny w Warszawie zawiera średnio 7,5% CO_2, 17% CO i 55% H_2 poza zwykłemi innemi składnikami. Kataliza takiego gazu na katalizatorze zawierającym obok żelaza 2,5% Cr, dała między innemi rezultaty następujące:

Ilość katalizatora 77 *gr* w 64 cm^3. Katalizator przedstawiał się jako materjał niejednolity co do rozmiarów, nie przechodzący przez sito o otworkach, mających 1 *mm* ϕ a zawierający grudki, dochodzące do 7 *mm* ϕ.

[1]) Według propozycji p. Zygmunta Szellera, asystenta Zakł. Chemji nieorg. S. G. G. W.

[2]) Zgłoszono do ochrony patentowej w Polsce.

I.

Temp. 470° *C.*

Szybkość przepływu gazu = 79 litrów/godź.

Ilość wody skondensowanej = 7 cm^3 / 11 minut, t. j. pary niezużytej 50,5 *l*/godź., licząc na temperaturę pomiaru gazu t. j. pokojową.

Znaleziono w gazach 18,6% CO_2 i 2,4% CO.

II.

Temp. 450° *C.*

Szybkość przepływu gazu = 62 litry/godź.

Ilość wody skondensowanej = 15 cm^3 / 15 minut, t. j. pary niezużytej 80 *l*/godź.

Znaleziono w gazach 19,4% CO_2 i 1,1% CO.

III.

Temp. 390° *C.*

Szybkość przepływu gazu = 42,5 *l*/godź.

Ilość wody skondensowanej = 9,2 cm^3 / 11 minut, t. j. pary niezużytej 66,6 *l*/godź.

Znaleziono w gazach 18,9% CO_2 i 1,1% CO.

IV.

Temp. 350° *C.*

Szybkość przepływu gazu = 62 *l*/godź.

Ilość wody skondensowanej = 5 cm^3 / 8 minut, t. j. pary niezużytej 50,5 *l*/godź.

Znaleziono w gazach 10,2% CO_2 i 13,7% CO.

Widać z powyższych przykładów, że jeszcze przy 390° *C* aktywność katalizatora była wcale duża, ale już przy 350° *C* katalizator był bezużyteczny.

Przy stosowaniu katalizatorów ważną jest rzeczą zyskać ogólną orjentację co do tego, jakie aktywatory, użyte obok żelaza, działają korzystnie. Nasuwało się przypuszczenie, że trwałym na gazy siarkowe aktywatorem może być tylko metal, posiadający jak najmniej wyraźne zasadowe własności, którego siarczek łatwo ulega hydrolizie pod wpływem pary wodnej.

Przypuszczenie to potwierdziło się na przykładach następujących:

Katalizatora chromowożelazowego używano do katalizy gazu świetlnego nieczyszczonego i uzyskiwano do 20% CO_2 i 1% CO w gazie wylotowym [1]).

[1]) Całą serję analiz gazowych, związanych z temi pomiarami wykonał inż. Andrzej Mazurkiewicz, asystent Zakładu Chemji nieorg. S. G. G. W.

Przepuszczano gaz ponad tym katalizatorem z przerwami tak długo, dopóki nie zauważono pewnego osłabienia katalizatora (CO_2 = 17%, CO = 5%).

Nastąpiło to po 34 godzinach ruchu. Wtedy zaczęto przepuszczać gaz czyszczony. Po kilku godzinach ruchu koncentracja CO_2 w tych samych warunkach znowu wzrosła, czyli katalizator się ożywił.

Potem utrzymywano ten sam katalizator znowu w ruchu z gazem nieczyszczonym. Po 73 godzinach ruchu (licząc od początku) znowu zauważono zmniejszenie koncentracji CO_2. Ponad katalizatorem przepuszczono wtedy strumień powietrza i pary wodnej. Podczas tego gazy wylotowe wykazywały słabe zżółknięcie papierka ołowiawego, świadczące o obecności w nich siarkowodoru. Gdy siarkowodoru nie można było już zauważyć, po 30 minutach przepuszczania powietrza puszczono znów gaz nieczyszczony. Katalizator znów działał dobrze.

W ten sposób jeden i ten sam katalizator chromowo-żelazowy był w ruchu przez 79 godzin i przy końcu jego aktywność była nie mniejsza niż z początku. Ostatnia próbka po 79 godź. wykazała w gazie katalizowanym 20% CO_2 i 1,1% CO.

Dla porównania wzięto katalizator, mający obok żelaza 6% *Mn*. Po 45 godzinach ruchu katalizatora koncentracja CO_2 w gazach wylotowych spadła z 20% w tych samych warunkach temp. i koncentracji H_2O na 13% CO_2.

Katalizator nie dał się ożywić z powrotem.

Uwzględniając rezultaty Evansa i Newtona oraz autora niniejszego sprawozdania można powiedzieć, że potwierdzają one wyrażone poprzednio przypuszczenie. Katalizator kobaltowy (Evans i Newton) i katalizator z manganem (autor), dające nierozkładalne parą siarczki, nie dają się ożywiać. Katalizator żelazny z chromem (otrzymany przez autora) oraz katalizator żelazny z glinem (według Evansa i Newtona) dają się ożywić. Można sądzić, że zatruwanie katalizatorów żelaznych zawierających *Al* lub *Cr* pochodzi od powstawania FeS a nie od Al_2S_3 lub Cr_2S_3, które pod wpływem wody rozkładają się. Żelazo zaś nawet dwuwartościowe jest słabiej zasadowe, niż *Mn* lub *Co* dwuwartościowe, i siarczek jego pod wpływem pary wodnej w atmosferze czyszczonego gazu ulega widocznie rozkładowi a rozkład ten następuje znacznie szybciej, gdy przez działanie powietrza przeprowadzimy żelazo dwuwartościowe na trójwartościowe, jeszcze słabiej zasadowe.

Największa ilość katalizatora, jaką przy powyższych doświadczeniach otrzymano, wynosiła 4 *kg*, jest to więc ilość, która pozwala być pewnym, że przy fabrykacji na dużą skalę żadne nowe trudności nie wystąpią. Uwzględniając zaś, że materjałami do otrzymywania katalizatora są łatwo dostępny siarczan żelaza, soda i niewielkie ilości kwasu azotowego obok nieznacznego dodatku aktywatora, można uważać, że podany powyżej sposób nadaje się w zupełności do zastosowania na skalę fabryczną.

Podczas opisanych tutaj doświadczeń wyłoniło się zagadnienie, w jaki

sposób można porównywać aktywność różnych katalizatorów w zmiennych warunkach pracy. Rozważania na ten temat będą przedmiotem osobnego referatu.

Zakład Chemji Nieorganicznej S. G. G. W. w Warszawie.

Zusammenfassung.

Über die Katalysatoren der Reaktion: $CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$.

Ein bequemes Verfahren zur Gewinnung hochwirksamer Katalysatoren für die Reaktion

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

wird angegeben. Es beruht auf der Reaktion

$$3\,FeCO_3 + HNO_3 + 4\,H_2O = 3\,Fe(OH)_3 + 3\,CO_2 + NO,$$

welche in teigigem Eisencarbonat unter dem Einfluß von Salpetersäure vor sich geht.

Die anzuwendenden Aktivatoren werden besprochen und die Hypothese aufgestellt, daß zum diesem Zwecke nur Metalle geeignet seien, deren Basizität gering und deren Sulfide durch Wasser hydrolysierbar sind.

Institut für Anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen Hochschule in Warschau.

J. S. TURSKI, Z. PUŁAWSKI, B. HILLEBRAND i H. BORTNOWSKA.

REDUKOWANIE I SULFONOWANIE PARANITROANILINY I PARACZERWIENI KWAŚNYM SIARCZYNEM SODOWYM.

Redukowanie i jednoczesne sulfonowanie związków nitrowych kwasem siarkawym względnie jego solami stanowi jedno z najstarszych zagadnień interesujących chemików. Pociąga w tym wypadku możliwość połączenia w jednej operacji procesów redukowania i sulfonowania tak tanim produktem, jakim jest dwutlenek siarki, produktów łatwodostępnych, za jakie należy uważać związki nitrowe. Już w roku 1850 Piria w swej pracy „Sull 'azione del solfito d'ammoniaca sulla nitronaftalina e sui prodotti che da quella derivato“ daje sposób otrzymywania kwasu naftionowego z nitronaftalinu przez działanie soli kwasu siarkawego wzgl. soli amonowej, w obecności alkoholu, przyczem obok kwasu naftionowego powstaje szereg produktów ubocznych, jako to kwasy sulfaminowe, nazwane przez Pirię kwasami tionaftamowemi, związki łatwo rozpuszczalne, ulegające pod wpływem kwasów mineralnych rozkładowi na wolny amin i kwasy aminosulfonowe. Nietzki i B. Helban (B. B. 19,2448) badali działanie siarczynów alkalicznych na dwunitrobenzol otrzymując przeważnie kwasy sulfonowe metanitroaniliny, obok kwasów sulfaminowych i metanitroaniliny.

Od czasu do czasu pojawia się praca tycząca się zastosowania do powyższego celu kwasu siarkawego lub jego soli. Z prac tych jednakże niepodobna ułożyć żadnej całości, która dałaby jasny obraz możliwości przystosowania pomienionej reakcji do celów technicznych na szerszą skalę. Pozornie wydawałoby się, że metoda powyższa powinna w tej dziedzinie konkurować ze sposobem sulfonowania kwasem siarkowym. Wichelhaus w swej pracy z roku 1911 „Sulfurieren" omawiając powyższą metodę przewiduje dla niej wielką przyszłość. W obecnym stadjum opracowania metoda ta nie należy, ani do szeroko opracowanych, ani do nadających się do szerszego stosowania. Gazowy dwutlenek siarki wymaga wyższych temperatur np. przy otrzymywaniu kwasu paraaminofenolosulfonowego z paranitrofenolu lub w większości wypadków prowadzi do kwasów sulfinowych. Siarczyny powodują natomiast powstawanie przeważnej ilości kwasów sulfonowych, ale, jak wskazuje teorja, na jedną grupę sulfonową wymaga się conajmniej trzy mole kwaśnego siarczynu sodowego, co, przyjąwszy pod uwagę zanieczyszczenia produktu technicznego i cenę potrzebnych alkalji wzgl. węglanów nie daje reakcji powyższej widoków do ekonomicznej konkurencji z sulfonowaniem stężonym kwasem siarkowym i redukowaniem opiłkami żeliwnemi.

Reakcje siarczynowania zachodzą naogół dość żywo, ale znacznie lepiej w związkach posiadających obok grupy nitrowej inny substytuent negatywny. Tak np. J. Walter (P. R. Niem. 109.487) podaje sposób otrzymywania z kwasów nitrokarbonowych benzolu — kwasów aminokarbonosulfonowych. J. Turner z Huddersfield patentuje (P. R. Niem. 123.115) sposób otrzymywania kwasów aminosalicylosulfonowych z kwasów nitrosalicylowych i kwaśnego siarczynu sodowego, przyczem powstają wolne kwasy po wytrąceniu kwasem solnym produktu reakcji. Inne patenty (P. R. Niem. 151.134, 147.552) H. Weila tyczą się sposobów otrzymywania kwasów sulfaminowych z nitropochodnych benzolu i jego homologów wzgl. estrów kwasów karbonowych. Patenty H. Weila wykazują zasadniczą różnicę między działaniem kwaśnego siarczynu sodowego, który prowadzi do kwasów sulfaminowych i działaniem obojętnych siarczynów, które prowadzą do kwasów sulfonowych. Otrzymane przez H. Weila kwasy sulfaminowe przez gotowanie z kwasami mineralnemi przechodzą w kwasy aminosulfonowe. Wydajność kwasów sulfaminowych wzrasta do granic wydajności około 95% przy znacznej ilości grup alkilowych w pierścieniu. Stosowanie jednakże kwaśnych siarczynów, jak i wogóle siarczynów do jednoczesnego redukowania i sulfonowania związków nitrowych, znajduje nader ograniczone zastosowanie w technice w tych wypadkach, w których nie da się otrzymać poszukiwanych produktów innemi drogami, gdyż reakcje z kwaśnemi siarczynami i siarczynami amonowemi wymagają specjalnej aparatury z materjałów odpornych na produkty reakcji.

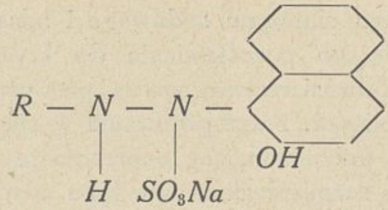
Z. Puławski badał działanie kwaśnego siarczynu sodowego na paranitro-

anilinę, której grupa nitrowa przechodzi bez zmiany do paraczerwieni i znajduje się w pomienionym barwniku lakowym w położeniu para do grupy azowej, t. j. w warunkach znacznie wydawałoby się lepszych dla reagowania z kwaśnym siarczynem sodowym niż w paranitroanilinie, w której w położeniu para znajduje się pozytywna grupa aminowa. Odpowiednio do zasady wygłoszonej przez H. Weila otrzymał Z. Puławski kwas sulfaminowy, który przez gotowanie z kwasami mineralnemi przechodził powoli w kwas aminosulfonowy. Znacznie większą wydajność tego kwasu otrzymał Z. Puławski przez ogrzewanie w temp. 107° *C* mola paranitroaniliny z roztworem nasyconym 5-iu moli siarczynu sodowoamonowego w ciągu 12-u godzin do chwili, w której całość paranitroaniliny przeszła do roztworu. Otrzymany roztwór odsącza się od ewentualnych zanieczyszczeń i następnie traktuje na gorąco nadmiarem kwasu solnego; po 24 godzinach wypada około 85% wydajności teoretycznej wolnego kwasu parafenylenodwuaminosulfonowego. Kwas ten został porównany i zidentyfikowany przez oznaczenie ebuljoskopowe, oznaczenie zawartości *N*, *S* i następnie reakcję Lautha z kwasem parafenylenodwuaminosulfonowym otrzymanym innemi drogami przez Egera (B. B. 22,847), E. Erdmanna, i R. H. Erdmanna (P. R. Niem. 64.908). Również wykazał on łatwość dwuazowania jednej grupy aminowej i zdolność częściowego dwuazowania drugiej grupy w specjalnych warunkach. Widma absorbcji produktów sprzęgania tego nader trwałego związku dwuazonowego z naftolami, kwasami H. Gamma, solami R. G. Schaeffera dały również identyczne z takiemiż barwnikami z kwasu parafenylenodwuaminosulfonowego otrzymanego innemi drogami. Szczegółowym badaniom został poddany barwnik otrzymany z przytoczonego produktu redukcji i sulfonowania paranitroaniliny t. j. kwasu parafenylenodwuaminowego, dwuazowanego i następnie sprzęgniętego z betanaftolem, gdyż przewidywaliśmy, że barwnik ten powstaje przy działaniu siarczynu sodowego na paraczerwień. Przewidywania nasze w następnych badaniach zostały potwierdzone.

P. Hillebrand badał działanie kwaśnego siarczynu sodowego na paraczerwień w formie produktu sprzęgania dwuazowanej paranitroaniliny z betanaftolem.

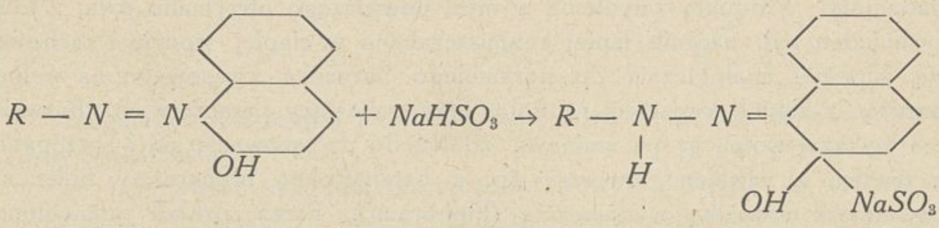
Wolna paraczerwień posiada dwie grupy wrażliwe na kwaśny siarczyn sodowy, a mianowicie grupę azową i nitrową. Należało zatem wyjaśnić przebieg reakcji cząsteczki paraczerwieni z kwaśnym siarczynem sodowym.

O wielkiej zdolności przyłączania kwaśnych siarczynów alkalicznych przez grupę azową w nierozpuszczalnych i rozpuszczalnych barwnikach azowych poraz pierwszy wzmiankuje Prudhomme (Mon. sci. 1886, 319) a szerzej to zjawisko ujmuje A. Spiegel (B. B. 18,1427), który tym związkom przypisał budowę:



Rzecz oczywista, ewentualność otrzymania rozpuszczalnych w wodzie laków azowych, które możnaby rozwijać przez rozkład na włóknie, omijając w ten sposób kłopotliwy dla farbiarń proces dwuazowania i sprzęgania wzgl. rozwijania na włóknie barwników lodowych, żywo zainteresowała technikę, skutkiem czego pobrano cały szereg patentów na te produkty przyłączenia (Friedl. t. I, 549 — 554). Tylko jeden z patentów (P. R. Niem. 2.906) firmy Hoechsteńskiej obejmuje 79 podobnych produktów przyłączenia wśród których spotykamy produkty siarczynowania sudanów I, II, III, brunatu sudanu, oranżu I, II i t. p. Nadzieje pokładane przez przemysł w tych barwnikach nie ziściły się, gdyż rozwinięte przez rozkład powyższych związków wybarwienia na włóknach nie odpowiadały takimże wybarwieniom rozwiniętym przez sposoby przyjęte w farbiarstwie, powodując właściwie „murzenie“ nieutrwalonym barwnikiem. W przytoczonej literaturze patentowej, zarówno jak i teoretycznej, żadnej wzmianki o analogicznych związkach paraczerwieni nie znaleźliśmy, dla zrozumiałych, jak to dalej zobaczymy, powodów, gdyż reakcje w cząsteczce paraczerwieni zachodzą dalej, niż to przewidują przytoczone patenty.

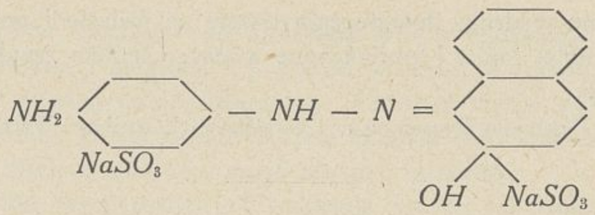
Budowę powyższych produktów przyłączenia badał H. Bucherer i jego uczniowie Schmidt, Seyde, Sonneberg, Lebiediew i Worożcow (J. prakt. Chem. 81, 32) i ostatecznie Worożcow (Chem. Zentr. 1916, II, 253), którzy związkom tym, wyprowadzającym się od betanaftolu, przypisują budowę:



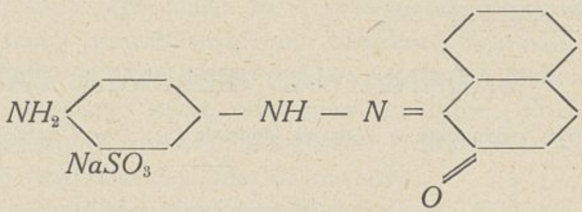
B. Hillebrand otrzymał przez kondensację kwaśnego siarczynu sodowego z paraczerwienią w środowisku rozcieńczonego alkoholu początkowo produkt przyłączenia kwaśnego siarczynu sodowego do paraczerwieni odpowiednio do takichże produktów przyłączenia, otrzymanych dla innych laków obok znacznej ilości produktu, przypominającego produkt kondensacji kwaśnego siarczynu sodowego z barwnikiem otrzymanym z dwuazowanego kwasu parafenylenodwuaminosulfonowego z betanaftolem. Tak np. przez ogrzewanie w ciągu 4-ch godzin 1 cz. paraczerwieni z 10 cz. 95% alkoholu i 10 cz.

31% roztworu kwaśnego siarczynu sodowego i odsączenie pozostałej paraczerwieni otrzymuje się po pozostawieniu do krystalizowania około 47% wydajności teoretycznej dwusiarczynowego związku paraczerwieni pod postacią żółtych rombowych tabliczek. Przez gotowanie w ciągu 16 godzin otrzymuje się produkt z wyglądu przypominający poprzedni produkt a różniący się od poprzedniego klarowną rozpuszczalnością w ługu sodowym przy jednoczesnej zmianie barwy z intensywnie żółtej, do jaskrawej czerwieni, wówczas, kiedy produkt otrzymany z krótszej kondesacji przy traktowaniu ługiem wytrącał osad zbliżony do paraczerwieni, nieznacznie zanieczyszczony zabarwieniem produktu rozpuszczalnego z fiołkowym zabarwieniem w stężonym ługu sodowym.

Produkty pomienione nie posiadały żadnego powinowactwa do włókien roślinnych, natomiast z kwaśnej kąpieli w obecności kwasu octowego barwiły intensywnie wełnę na żółto, zachowując się jak zwykłe barwniki kwasowe. Przez dłuższe gotowanie tych wybarwień w wodzie, ulegały one jakoby zmydleniu, zmieniając wybarwienie z żółcieni na intensywną czerwień. Produkty dłuższej kondensacji wykazywały większe od produktów krótkotrwałej kondensacji powinowactwo do włókien zwierzęcych. Produkty te różnią się również rozpuszczalnością w wodzie i alkoholu. Produkt kondensowany 4 godziny rozpuszcza się w zimnej wodzie w ilości 8 gramów na litr wówczas, kiedy produkt kondensowany 16 godzin, rozpuszcza się w ilości 15 gramów na litr wody zimnej, przyczem z pierwszego roztworu po pewnym czasie wydzielają się całkowicie czerwone kłaczki produktu zmydlenia wówczas, kiedy drugi roztwór nawet po ogrzaniu do wrzenia i ostudzeniu, ulegając zmianie barwy z żółtej ku czerwieni, pozostaje stale klarownym. Po wydzieleniu i zmydleniu alkaljami wzgl. węglanami, powyższe produkty zmydlenia związków dwusiarczynowych zostały poddane bliższym badaniom. Produkty zmydlenia w myśl powyższego otrzymano dwa, z których jeden był znacznie lepiej rozpuszczalnym w ciepłej wodzie i zachował się zupełnie analogicznie do normalnego barwnika kwasowego na wełnę, barwiąc z kąpieli kwasowej na kolor przypominający paraczerwień. Barwnik ten wykazał wolną grupę aminową zdolną do dwuazowania się i sprzęgania z trudem z naftolami, tworząc np. z betanaftolem brunatnawy fiolet na bawełnie z niewielką wydajnością (Flohbraun). Przez rozkład pomienionej czerwieni środkami redukcyjnemi otrzymano dwa związki, które identyfikowano z 1, 2-aminonaftolem i kwasem parafenylenodwuaminosulfonowym, otrzymanym przez Z. Puławskiego. Widmo absorbcji dla tego barwnika i barwnika otrzymanego przez Puławskiego z dwuazowanego kwasu parafenylenodwuaminosulfonowego i betanaftolu okazało się identycznem. Stąd ostatecznemu produktowi kondensacji paraczerwieni z kwaśnym siarczynem sodowym należałoby przypisać wzór:

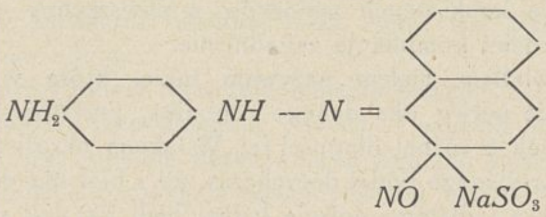


po zmydleniu

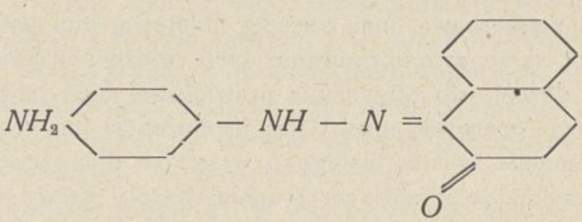


Produkty krótszej kondensacji po bliższem zbadaniu okazały się mieszaniną parłaczerwieni z paraaminobenzoloazobetanaftolem.

Zw. siarczynowy



po zmydleniu



Zmydlanie powyższych związków siarczynowych zachodzi prawie z teoretyczną wydajnością.

H. Bortnowska usiłowała przystosować powyższe związki do drukarstwa wełnianego, korzystając z dużego powinowactwa omawianych dwusiarczynowych związków do włókna wełnianego i łatwości zmydlania tychże po związaniu ich z włóknem.

Wybarwienia na wełnie temi związkami udało się H. Bortnowskiej otrzymać przez farbowanie w t. 80° *C* i następne parowanie w ciągu 3-ch minut w parowniku. Otrzymane wybarwienia odpowiadały barwnikowi otrzymanemu z kwasu parafenylenodwuaminosulfonowego i betanaftolu o nieco żywszym odcieniu, przypominającym paraczerwień. Stosując jako zagęstnik gumę arabską i glicerynę z niewielką domieszką octanu glinowego, otrzymano

piękne czerwone wydruki dostatecznie trwałe na światło i pogodę i zupełnie nietrwałe na pranie, folusz i rozcieńczone kwasy. Ogółem rezultat praktycznie bezwartościowy.

Zakład Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa Politechniki Warszawskiej.

WACŁAW KĄCZKOWSKI.

BADANIA NAD BIELENIEM BAWEŁNY.

Odczyt, wygłoszony w Łódzkim Oddziale Pol. Tow. Chem. w d. 30 maja 1927 r.

I. Rozważania ogólne.

Istota fizykalna bieli nie jest dotychczas ostatecznie zdefinjowana. Wąska granica gamy świetlnej, uchwytnej dla oka ludzkiego, utrudnia wyprowadzenie konkretnych wniosków, a powszechny częściowy daltonizm ludzi tym bardziej komplikuje zagadnienie.

Światłem białem nazywam takie, które w równym stopniu drażni wszystkie nerwy oka danego osobnika, przystosowane do przyjmowania fal świetlnych o różnej długości fal. W takiem określeniu widzę ujęcie zjawiska, niepodkreślanego bodaj dotychczas, że i biel nie dla każdego człowieka jest jednakową i dlatego pojęcie ładnej bieli jest tak różne. Jedni wolą ją mieć bardziej niebieskawą, inni bardziej fioletową, inni bardziej zielonkawą.

Toż samo zróżniczkowanie bieli widzę i w świetle odrzucanem przez ciała, a dążenie do otrzymania prawidłowej bieli bawełny — prawami światła odbijanego operować musi. Ująć je można w ten sposób, że ciało białe odbija promienie światła białego o wszelkich długościach fal i przytem w takim ich stosunku, że w równym stopniu drażnią nerwy oka danego osobnika.

Za biel idealną, stuprocentową, że użyję określenia Ostwalda, uważać należy taką, w której widzimy odbite wszystkie promienie światła białego. Biel stuprocentowa, jak i Ostwald przyznaje, jest nie do osiągnięcia w praktyce życiowej. Zagadnienie takiej bieli komplikuje jeszcze fakt, że część promieni zawsze jest pochłaniana przez ciało odbijające promienie i przez skomplikowanie braku czystości światła białego z pewną selektywnością pochłaniania promieni świetlnych przez ciała — biel odbijana tem bardziej odchyla się od pojęcia bieli czystej dla danego oka. Na soczystość bieli wpływa dalej bardzo silnie przezroczystość danego ciała odbijającego tylko część światła, chociażby prawie bez selektywnego absorbowania promieni, a więc wpływają i własności powierzchni włókna.

Jeszcze dalszą trudność stanowi fakt, że w tkaninach odbija się światło w różnych kierunkach, zależnie od kąta nachylenia danego punktu włókna.

Ale oprócz tego w tkaninach na biel duży wpływ wywierają cienie, wywoływane przez włókna i przędzę, t. j. pęczki włókien w danem miejscu i nadające tkaninie pewien odcień szarzyzny. Czem te cienie są słabsze, czem włókno jest bardziej przezroczyste i czem tkanina jest z cieńszej i ściślejszej przędzy przygotowana, tem biel zdaje się być czystszą.

Te założenia teoretyczne już wskazują na to, jak trudno jest ocenić biel w praktyce i dotychczas zagadnienie to w sposób niedwuznaczny rozwiązane nie zostało. Narazie prawidłowość bieli handlowej oceniana jest indywidualnie przez kolorystę, opierającego się na grubem i niedokładnem porównaniu z próbami, uznanemi przez odbiorców za dobre. Porównania, proponowane przez Freibergera, równie niedokładne i dowolne, są w praktyce dość niedogodne i rozpowszechnienia nie znalazły.

Tak więc fizjologicznie biel jest pojęciem względnem; fizykalnych podstaw mierzenia, opartych na jednostkach bezwzględnych — nie widzę dotychczas.

Do tych trudności dochodzą komplikacje chemiczne, związane bezpośrednio z naturą i budową chemiczną włókna, ciała, które ma białe promienie światła nieselektywnie odbijać.

W pracy niniejszej uwzględnimy wyłącznie bielenie bawełny.

Bawełna zawiera celulozę, jako składnik główny. Ponieważ celuloza czysta, jak przypuszczamy, jest zupełnie bezbarwna, a bawełna surowa jest jasno-brunatna, więc zagadnienie otrzymania bawełny białej może być rozwiązane teoretycznie w dwojaki sposób: albo przez odbarwienie związków barwnych, znajdujących się w bawełnie surowej, albo przez wypłókanie ich. Zagadnienie komplikuje się nadzwyczaj bliskiem pokrewieństwem chemicznem z celulozą części związków zanieczyszczających celulozę bawełny i możliwością chemicznej przemiany w związki barwne zarówno ciał odbarwionych, jak i ciał bezbarwnych, zawartych we włóknie bawełny.

Technika bielenia bawełny mogła iść w trzech kierunkach: odbarwiać włókno bawełny przy pomocy środków utleniających, nie troszcząc się o ciała pozostawione we włóknie, albo zastosować drogę pośrednią, a mianowicie usunąć to wszystko, co będzie możliwem, a dobielić resztę przy pomocy środków utleniających, niebezpiecznych dla bawełny, wreszcie wypłókać z bawełny związki odmienne od celulozy.

Pierwszy kierunek był z góry skazany na niepowodzenie, gdyż włókno bawełny jest pokryte tłuszczem i jakiemiś żywicami, których odbarwienie przy pomocy środków utleniających nie mogłoby nastąpić w znanych nam warunkach wcześniej, niż po zniszczeniu samego włókna bawełny.

Drugi kierunek jest powszechnie stosowany. Jednak ciągłe obawy o uszkodzenie włókna silnie na nie działającemi środkami utleniającemi wywołały dążenie do możliwie efektywnego wypłókiwania z włókna zanieczyszczeń i dobielania tylko reszty przy pomocy silnych środków utleniają-

cych. Dopiero w ostatnich czasach, dzięki nadzwyczajnej umiejętności operowania środkami utleniającemi, nabytej wiekowem doświadczeniem, kierunek ten uległ załamaniu i powstał system bielenia Mohra, znacznie większy nacisk kładący na silne działanie tlenu.

Pomimo wszystko obawa przed tlenem in statu nascendi istnieje i przytem obawa najzupełniej uzasadniona. Cały proces utleniania — to stałe oscylowanie pomiędzy obawą uszkodzenia włókna i obawą otrzymania niedostatecznej bieli. Konieczność stałego napięcia uwagi, nieelastyczność procesu z powodu obawy wprowadzenia najmniejszej zmiany, trudność przystosowania go do gatunku przerabianej bawełny, a wreszcie nieuzasadniony czas trwania bielenia skłoniły nasz zakład do podjęcia próby rozwiązania bielenia trzecią, nie stosowaną dotychczas drogą, drogą wypłókania zanieczyszczeń bez używania jakichkolwiek środków utleniających. Gdy w innych metodach tlen jest czynnikiem jaknajbardziej istotnym — my go wszelkiemi sposobami unikamy, w obawie, że częściowy rozkład celulozy może nastąpić już wówczas, gdy dynamometr go jeszcze wykazać nie będzie wstanie, a raz rozpoczęty proces rozkładu, być może, będzie się rozwijał samorzutnie dalej, jak tego mamy przykład w podobnej chemicznie skrobi, gdzie dekstryna, a więc skrobia zhydrolizowana, jest w stanie dalszy rozkład skrobi niezhydrolizowanej powodować.

W dotychczasowych pracach nad bawełną organiczne jej zanieczyszczenia nie były dokładnie określane i sposób ich utrwalenia się na włóknie i we włóknie nie był dostatecznie przyjmowany pod uwagę. Usuwanie zaś zanieczyszczeń oparte było na empirycznej metodzie bielenia bawełny, wprowadzonej przed wiekami i stopniowo ulepszanej. Dziedzina bielenia bawełny była wogóle mało dostępna dla kolorystów i naogół mniej ich interesowała i dopiero w ostatnich czasach zaczęto się tą sprawą bliżej interesować.

Historycznie najstarszem było bielenie łąkowe, w bawełnie mało stosowane, później wprowadzono obróbkę bawełny przy pomocy ługów, do niej przed wiekiem dołączono bielenie właściwe przy pomocy środków utleniających, wreszcie w drugiej połowie ubiegłego stulecia czynności te poprzedzono procesem odszlichtowywania. W tej formie bielenie bawełny przetrwało do lat ostatnich.

Odszlichtowywanie bawełny ma na celu usunięcie z tkaniny klejów, a głównie skrobi, którą przędzę przesycano dla ułatwienia mechanicznych procesów jej obróbki. Wychodząc z założenia, że bardzo ważnem dla procesu bielenia jest całkowite usunięcie skrobi — głównie stosowano metody, które pozwalały na zupełne jej rozpuszczenie. Najpowszechniejszą a do niedawna jedyną metodą odszlichtowywania było kwaszenie przy pomocy słabego kwasu siarkowego. Jednocześnie jednak zauważono, że kwas siarkowy, a i kwasy wogóle, w warunkach przeprowadzania odszlichtowywania łatwo

wywołują osłabienie włókna. Jako przyczynę podano tworzenie się hydrocelulozy, związku kruchego, który zachowując budowę fizyczną celulozy, zupełnie nie posiada jej mocy i trwałości i łatwo prowadzi do zniszczenia tkaniny, wzgl. powoduje tworzenie się dziur przy dalszej obróbce, szczególnie podczas działania ługów i przy mechanicznem tarciu i wyciąganiu. Jako ochronę przeciwko niszczącemu działaniu kwasu proponuje się pokrywanie leżącego zakwaszonego towaru mokremi płachtami w celu uchronienia go przed lokalnem podsychaniem i stężaniem się kwasu oraz chronienie przed bezpośredniem działaniem promieni słonecznych. Dalszą niedogodnością kwaszenia jest to, że kwasy ogromnie łatwo rozpuszczają różne metale, a w szczególności miedź i żelazo, a metale te, nawet w minimalnych ilościach pozostawione na tkaninie podczas chlorowania bawełny — wywołują katalityczny rozkład lokalny podchlorynów i miejscowe osłabienie włókna. Sam czas działania kwasu w praktyce przedłużany jest conajmniej do ujemnej reakcji na skrobię, gdyż w ten sposób jakoby ułatwiało się dalszy przebieg bielenia.

Niebezpieczeństwa te, oraz przekonanie, że chodzi tu jedynie o możliwie dokładne usunięcie skrobi — są przyczyną pewnej niechęci ze strony praktyków do stosowania kwasu siarkowego do odszlichtowywania tkanin bawełnianych i one skierowały myśl badaczów na możliwości zastosowania i innych odczynników. Po całej serji propozycyj, obejmujących zastosowanie różnych innych kwasów — zwrócono uwagę na ostatnie podówczas zdobycze chemji biologicznej i zastosowano do odszlichtowywania enzymy, wydzieliny drobnoustrojów, które służą drobnoustrojom do rozszczepiania złożonych cukrów przed chłonięciem ich przez organizm. Enzymy te pod różnemi nazwami, jak diastafor, rapidaza i t. p., zostały wprowadzone do handlu. Ze względu na ich dość wysoką cenę — znalazły zastosowanie głównie do towarów delikatniejszych i droższych. W ostatnich czasach wreszcie wprowadzono na rynek nowo-fermasol, wydzielinę gruczołów zwierzęcych, która bardzo intensywnie przeprowadza skrobię w stan rozpuszczalny.

Warzenie (gotowanie) bawełny w ługach alkalicznych najpierw wykonywane było w ten sposób, że bawełnę warzono w roztworze popiołu drzewnego. Z czasem jednak przekonano się, że efekt tego warzenia stosunkowo nie jest tak duży i postarano się wzmocnić go przez dodawanie wapna gaszonego, a trudno dostępny w tych ilościach popiół drzewny zamieniono przez sodę. Kombinowane działanie tych dwóch odczynników dało wyraźnie dodatnie rezultaty, które tłómaczone są w ten sposób, że wapno rozkłada tłuszcze, tworząc mydła wapniowe, a żywice, barwniki, związki pektynowe i t. p. przechodzą w związki rozpuszczalne lub emulgują się; soda zaś ma przeprowadzać mydła wapniowe w sodowe i umożliwiać ich wymycie.

W dalszej dążności do wzmocnienia warzenia zastąpiono słabo alka-

liczną sodę i wapno gaszone przez ług sodowy. Logicznie było to zupełnie słuszne, w ten sposób bowiem te tłuszcze, żywice i woski znacznie łatwiej się zmydlały i emulgowały. Innego wyjaśnienia nie umiano podać pomimo, że tłuszcze z reguły zmydlają się znacznie prędzej, aniżeli w tym wypadku, gdzie bawełna wymagała do 10, a nawet do 12 godzin warzenia. Niemniej faktem jest niezaprzeczonym, że zastosowanie ługu sodowego do warzenia bawełny było momentem przełomowym w całej technice bielenia. Dalszym krokiem naprzód było zastosowanie kotłów zamkniętych i warzenie pod ciśnieniem. Tu jednak zauważono dwa znamienne objawy: jednym było zwiększanie się ilości strat na wadze bawełny przy zwiększaniu stężenia ługu i ciśnienia — drugim łatwość tworzenia się w tych warunkach oksycelulozy, związku, który następnie powodował murszenie tkaniny i osłabianie jej lub też tworzenie się dziur w tkaninie. Ochroną przeciwko tworzeniu się oksycelulozy było wykluczenie dostępu powietrza a granicą zwiększania stężania ługu były nadmierne straty na wadze bawełny. Charakterystycznem jest, że pod ciśnieniem istotnie otrzymuje się poważne straty przy względnej łatwości tworzenia się oksycelulozy. Czynnikiem, który, mam wrażenie, nie był dostatecznie branym pod uwagę, była wysoka temperatura, panująca w kotle pod ciśnieniem, oraz długotrwałość warzenia. Starano się tą drogą osiągnąć jaknajdokładniejsze rozpuszczanie związków, podczas, gdy sam proces przeprowadzenia w stan rozpuszczalny kończył się dość szybko. Jednak chęć otrzymania jaknajsilniejszego efektu warzenia — w myśl rozpowszechnionej opinji Freibergera, że dobre warzenie to trzy czwarte bielenia — w takiem postępowaniu drogę ujścia znajdowała.

Trzecim wreszcie procesem, stosowanym przy bieleniu bawełny jest t. zw. bielenie właściwe, dokonywane przy pomocy środków z reguły utleniających, choć wielokrotnie i odtleniające proponowane były. W dotychczasowych metodach bielenia proces ten był jaknajbardziej istotnym i niezbędnym, gdyż bez niego osiągano tylko t. zw. półbiel. Środki utleniające, stosowane przy tym procesie, nadają towarowi biel dostatecznie czystą, z reguły wystarczającą w handlu, choć i ona często ulega podbarwieniu przy pomocy farb lub barwników, jak ultramaryna, błękit metylenowy, fiolet metylenowy, błękit indantrenowy i. t p.

Najstarszym środkiem utleniającym był tlen z powietrza, stosowany przy bieleniu łąkowem. Ze środków stosowanych w fabryce pierwszy był zaproponowany przez Berthollet'a w r. 1785 chlor w roztworze wodnym. Tennant w r. 1798 zaproponował wapno chlorowe, które do dnia dzisiejszego stosowane jest w bardzo wielu mniejszych fabrykach. W r. 1820 Engelhard zaproponował podchloryn sodowy. Stosowanie podchlorynu sodowego nie mogło być wprowadzone z powodu trudności otrzymania go. Otrzymywanie podchlorynu sodowego na miejscu w fabryce było niedogodne do lat osiemdziesiątych ubiegłego stulecia, gdy skonstruowano małe elektro-

lizery, pozwalające na otrzymywanie podchlorynu sodowego w miarę zapotrzebowania do produkcji. Inne środki utleniające, jak nadtlenek wodoru i sodu, nadsiarczany, nadmanganiany, nadborany i t. p. były wielokrotnie proponowane, do ostatnich jednak czasów prawie nie znajdowały zastosowania, zarówno ze względu na dość wysokie koszty bielenia, jak i ze względu na nieco odmienny charakter ich działania.

Efekt osiągany przez te związki bielące, według dotychczasowych pojęć, polegał na odbarwieniu barwników naturalnych włókna i zanieczyszczających je związków barwnych. Chcąc możliwie ograniczyć działanie tych związków utleniających, dążyli technicy do pozbawienia włókna możliwie największej ilości zanieczyszczeń i dopiero wówczas do dobielenia reszty przy pomocy pochodnych chlorowych. Ponieważ jednak w zasadzie związki te pozostawały w dalszym ciągu we włóknie, pod wpływem różnych składników powietrza następowały w nich dalsze przemiany, powodujące żółknienie wybielonego towaru przy dłuższem leżeniu w składzie lub też przy parowaniu podczas dalszej obróbki. Stąd wnosić należy, że bielenie włókna bawełnianego, prowadzone sposobem dotychczasowym, ma charakter przejściowy.

Sam proces bielenia odbywa się w ten sposób, że towar zostaje nasycony odpowiednim roztworem podchlorynu sodowego lub wapna bielącego i zostaje ułożony w spokoju na pewien czas, zazwyczaj na kilka godzin. I tutaj powtarza się obawa utworzenia już nie hydrocelulozy, a oksycelulozy w razie podsychania towaru, a nadewszystko konieczna jest ochrona przed bezpośredniemi promieniami słońca, które bardzo łatwo mogą wywołać miejscowy spontaniczny rozkład podchlorynu i osłabienie włókna. Podkreślam, że na wybielenie tkaniny potrzebny jest pewien czas, zazwyczaj kilka godzin, niezbędny dla przeniknięcia podchlorynu do wszystkich zanieczyszczeń bawełny, nie wypłókanych podczas warzenia.

Po procesie tym następuje zazwyczaj płókanie, przyczem przeważna część niezużytego podchlorynu zmywa się. Następuje kwaszenie, które według przyjętego sposobu wyjaśniania tego procesu — powoduje przyspieszony i ostateczny rozkład podchlorynu i na biel wpływa dodatnio. To objaśnienie musi jednak wywołać pewne objekcje ze względu na to, że pozostałość podchlorynu nie może być tak dużą, żeby wywołać w bieli polepszenie uchwytne dla oka. Ponadto okazało się celowem przedłużenie kwaszenia — często towar ukwaszony układa się i pozostawia na kilka godzin.

Wreszcie — po dokładnem wypłókaniu towar jest wybielony.

Wyłom w istniejącym systemie myślenia spowodował Mohr swoim sposobem bielenia. Licząc się z tem, że całkowite wyługowanie zanieczyszczeń bawełny było narazie nie do pomyślenia, Mohr pozornie przestał kłaść nacisk na możliwie daleko posunięte ich wypłókiwanie, a główny nacisk położył na umiejętne rozłożenie pozostałych we włóknie zanieczyszczeń barw-

nych. Dzięki temu zmniejszał straty na wadze towaru, gdyż więcej zanieczyszczeń we włóknie zostawało. Zupełnie dopuszczam opinję, że tak bielony towar mniej też traci na mocy.

Te doświadczenia z praktyki bielenia, poparte dużą ilością badań laboratoryjnych, doprowadziły do szeregu rozważań nad budową celulozy czystej. Za punkt wyjścia różni autorzy przyjmowali różnie oczyszczoną bawełnę, faktem jednak pozostaje, że dotychczas do rozwiązania budowy drobiny celulozy nie doszliśmy. Przy badaniu własności celulozy występuje szereg objawów wtórnych, wydzielono w małych ilościach związki cukrów pięcioczłonowych — i te reakcje utrudniają ustalenie wzoru celulozy. Jako rzecz niewątpliwie stwierdzoną uważamy obecność grup wodorotlenowych w celulozie, częściowo związanych, obok których występują po łagodnej hydrolizie z ługami grupy aldehydowe, a w pewnych warunkach karboksylowe, które uważamy za charakterystyczne dla oksycelulozy. Tworzenie się w pewnych warunkach furfurolu w nieznacznej ilości — nie może być uważane jako charakterystyczne dla samej celulozy. Badania z drugiej strony doprowadziły nas tylko do cellobiozy. Wszelkie dalsze wnioski, jak również wielokrotnie proponowane wzory budowy celulozy nie mają charakteru niedwuznacznie stwierdzonych własności. Sądzićby należało, że przyczyną tego jest niemożność zupełnego oczyszczenia celulozy, takiego, żeby jednocześnie miało się pewność, że celuloza ta jest identyczną ze związkiem, znajdującym się w tkankach żywych.

Trudności, spotykane przy oczyszczaniu bawełny skłoniły nas przed kilku laty do zajęcia się tą sprawą. Rozpoczęliśmy badania nad wpływem stężonych ługów na bawełnę, referowane już częściowo w Przemyśle Chemicznym (Kączkowski i Meissner — **10.** 18. (1926) i Kączkowski, Feferman i Żabicki — **11.** 205. (1927)). Z doświadczeń tych okazało się, że straty bawełny przy gotowaniu w ługach mocnych, próbowanych aż do stężenia 60%, nie wykazują ciągłego zwiększania się strat przy przedłużaniu czasu gotowania i zwiększaniu stężenia. Przeciwnie, podczas gotowania np. w ługu 25% mniej więcej po 50 minutach osiąga się granicę rozpuszczania się i w ciągu następnych 5—6 godzin bawełna strat przy gotowaniu nie ponosi. Po 7 godzinach zauważyliśmy dalszy wrost krzywej strat na wadze bawełny i wówczas zdaje się ulegać rozkładowi nowa, odmienna część bawełny. Ta część doświadczeń prowadzona jest w dalszym ciągu, niemniej stwierdzenie faktu, że część bawełny jest w tych warunkach rozpuszczalna, dalsza zaś nierozpuszczalna, nasunęło przypuszczenie, że ta właśnie część zmywająca się w tych warunkach powinna być usunięta w bielniku dla otrzymania bieli trwałej, gdyż ona właśnie jest bardziej wrażliwa na działanie warunków zewnętrznych, niż część pozostała. Ilość strat przy gotowaniu bawełny bielonej fabrycznie wynosiła w naszych doświadczeniach 4,2—4,5%. Potwierdzeniem dalszem tego przypuszczenia było, że bawełna podczas tego gotowania wy-

dzielała związki redukujące barwniki kadziowe, a w środowisku alkalicznem — utrwalała je na sobie. Po wypłókaniu, przy powtórnem gotowaniu własności redukcyjne zanikały i barwnik prawie zupełnie nie utrwalał się na włóknie. Przy trzeciem powtórzeniu doświadczenia — zafarbowanie nie miało miejsca. Z drugiej strony bawełna przy gotowaniu w mocnym ługu przyjmowała w pewnej mierze cechy bawełny merceryzowanej, pęczniała, a nadewszystko nabierała niezwykłej chłonności dla barwników. Następowało przytem jej kurczenie się, dzięki czemu tkanina zyskiwała znacznie na mocy. Przy przeliczeniu na ilość nitek natomiast okazało się, że tkanina na mocy nie traciła.

Nie wnikając w dalsze rozważania nad poczynionemi spostrzeżeniami, podkreślam, że chłonność włókna dla wszystkich barwników wielokrotnie wzrosła, a więc w jej stanie fizykalnym nastąpiła pewna zmiana, która zwiększyła przenikliwość włókna. Nasuwało się przypuszczenie, że i zanieczyszczenia w tych warunkach łatwiej będą mogły być usunięte. Bawełna pęczniała, jak przy merceryzacji, a skręty jej wyprostowywały się, kanał stawał się wąski. Początkowe przypuszczenie więc nasze o tem, że bawełna składa się z kilku warstw, z których zewnętrzna może być chemicznie zdarta z włókna — upadało. Przeciwko temu przypuszczeniu przemawia i to zjawisko, że surowa bawełna po obróbce w ługu w razie istnienia kilku warstw musiałaby się odbarwić po zdjęciu warstwy barwnej. Tymczasem tego nie obserwowaliśmy, gdyż bawełna, choć znacznie jaśniejsza, w dalszym ciągu barwną pozostawała. Pozostawała druga możliwość — że zanieczyszczenia mniej lub więcej równomiernie przepajają całą warstwę włókna bawełny.

Przypuszczenie to znajduje objaśnienie w rozważaniach następujących.

Znaną jest właściwość tkanek roślinnych przepuszczania przez siebie soków, doprowadzających pokarm i odprowadzających zużyte części organizmu. Wiemy również, że tkanki te zbudowane są z celulozy. Ta przenikliwość dla płynów i roztworów niezupełnie się zgadza z naszemi doświadczeniami nad zdolnością przenikania barwników do wnętrza włókna bawełny, które, według naszych pojęć, również z celulozy się składa. Ta różnica rzuca się w oczy. Niewątpliwie wywołana jest ona przez odmienny charakter celulozy w obydwóch wypadkach. Czy różnice te są fizyczne — nie wiemy. Zjawisko to musiało już być uwzględnione przez Brassa przy opracowaniu teorji biologicznej farbowania. I Wislicenus podkreślił tę samą różnicę i dodał m. in. obserwację, że skręt komórki nasiennej bawełnicy następuje dopiero po za rośliną żywą.

Nie mieliśmy w ręku takiej komórki żywej. Wiemy jednak, że nasienie bawełnicy po otwarciu torebki owocowej zawiera bawełnę białą. Dopiero z czasem, po oderwaniu nasienia od łoża torebki owocowej, a może dopiero po oderwaniu bawełny od nasienia — włókno zaczyna żółknąć, płaszczy się, przyjmuje skręt i staje się trudniej przenikliwem dla płynów i roztworów.

Odbywa więc ono proces zasychania razem z tem wszystkiem, co we włóknie znajdowało się w chwili zerwania.

Zwrócenie uwagi na te zjawiska wymaga przypomnienia niektórych cech, które bawełna przyjmuje po merceryzacji lub po wygotowaniu w ługach mocnych. Pod ich wpływem bawełna pęcznieje, rozprostowywuje się, staje się znacznie bardziej i równomierniej przenikliwą dla barwnika, wzrasta jej spoistość wewnętrzna, wyrażająca się w zwiększeniu mocy, połysk wzrasta, staje się bardziej żywym, jedwabistym. Mimowoli nasuwa się określenie, że bawełna się „ożywia", że przyjmuje cechy podobne do tych, które miała przed zamarciem i zaschnięciem. Zastrzegam się, że przez to określenie nie chcę wypowiedzieć się co do chemicznej budowy celulozy po obróbce ługiem, gdyż tej sprawy dotychczas nie badaliśmy, praktycznie jednak bawełna taka nie ustępuje w mocy bawełnie nieobrobionej.

Wprawdzie mamy tu do czynienia z koloidem, który posiada zdolność pęcznienia, ale pęcznienie celulozy jest odmienne od pęcznienia np. tragantu, który wchłania wodę dopóty, dopóki się w niej nie rozpłynie. Celuloza natomiast w mocnych ługach ma pewną granicę pęcznienia, poza którą przez dłuższy czas nie przechodzi. Jest to więc zjawisko o odmiennym charakterze, a przejściową granicę pęcznienia można cum grano salis upodobnić do powrotu do stanu, w którym celuloza była w organizmie żywym.

Przypuszczać więc należało, że, gdy tak obrobiona celuloza wykazuje większą przenikliwość dla roztworów — to i wypłókanie z niej zanieczyszczeń będzie znacznie łatwiejsze, jeżeli one w niej w całej grubości są rozłożone.

Że możliwe jest względnie równomierne rozmieszczenie zanieczyszczeń w całej warstwie celulozy — doszliśmy drogą następujących rozumowań.

Włoski nasienne bawełnicy utworzyły się z soków roślinnych, doprowadzanych z nasienia. Soki te niewątpliwie nietylko krążyły w kanale, ale przenikały przez warstwę już utworzonej celulozy i z rozpuszczonych w nich ciał tworzyła się dalsza warstwa celulozy żywej, a więc przenikliwej dla soków. Przez tę warstwę musiały się dalsze soki przedostawać przez cały czas życia nasienia, a więc do chwili oderwania włosków od nasienia. W tym momencie celuloza zaczęła zamierać, soki przestały krążyć, synteza celulozy wstrzymała się, a produkty, które służyły do tej syntezy, zatrzymały się w samej warstwie celulozy i razem z nią zaschły.

Ścisłych badań nad istotą zanieczyszczeń celulozy przeprowadzono dużo. Obecność ciał białkowych nie została stwierdzona i znajdowanie się ich w tej części rośliny nie jest uzasadnione. Sole nieorganiczne powinny się wypłukiwać dość łatwo. Ponad wszelką wątpliwość stwierdzono w bawełnie surowej obecność tłuszczów i ciał pokrewnych. Istnienie ich na włóknie jest zupełnie zrozumiałe: pochodzą one niewątpliwie z oleju bawełnianego, zawartego w nasieniu bawełnicy, a wyciśniętego z nasienia w czasie

wyziarniania, oraz z oleju zawartego w kostrzycy i t. p. Te tłuszcze mogły w czasie leżenia ulec przemianom chemicznym i stąd odmienny nieco ich charakter. Tłuszcze te bardzo skrupulatnie ekstrahowaliśmy, nie osiągając zresztą tą drogą odbarwienia się bawełny.

Drugim składnikiem są barwniki naturalne. O nich czytamy we wszystkich podręcznikach, nie spotkaliśmy natomiast pracy, która wyjaśniałaby ich charakter. Przeciwnie — zwykłe zakwaszenie ciemnego wyciągu ługowego powoduje całkowite odbarwienie roztworu. Dodanie ługu do roztworu, zadanie bawełny surowej ługiem sodowym — powodują wyraźne zciemnienie tych związków. Reakcje te są typowe dla związków pektynowych i nie widzę najmniejszej potrzeby przypuszczania istnienia w bawełnie surowej jakichkolwiek barwników. Są to tylko związki barwne, które i następnie we włóknie wywiązywać się mogą.

Trzecim składnikiem są związki pektynowe. Ich obecność została również wielokrotnie stwierdzona. Związki pektynowe o budowie chemicznej nie ustalonej ostatecznie, są produktem przejściowym w wielu syntezach roślinnych organizmów żywych, a w szczególności w syntezach węglowodanów (prof. Syniewski — Rozpr. Akad. Um. 39, 28 i **42**, 216 oraz Roczniki chem. **2**, 83) i dlatego znajdowanie się ich właśnie w tej części organizmu rośliny jest najzupełniej uzasadnione. Charakterystycznym jest wpływ kwasów i ługów na związki pektynowe. Kwasy dają roztwory bezbarwne, silnie lepkie, natomiast ługi roztwory ciemno-brunatne, mniej lepkie. Własności te cytujemy z pracy prof. Smoleńskiego (Roczniki chem. **3**. 86. 1923), w której zbadane cechy związków pektynowych są znakomicie uszeregowane.

Przyjmując wcześniej omówione przypuszczenie, musimy dopuścić myśl istnienia w bawełnie dwóch rodzajów zanieczyszczeń celulozy: naturalnych i fabrykacyjnych. Do pierwszych zaliczylibyśmy cały szereg związków przejściowych przy budowie celulozy, ciał w znacznej części o charakterze związków pektynowych. Ich usunięcie z włókna jest najtrudniejsze, gdyż przenikają one całe włókno bawełny. Ponadto mają one tę właściwość, że zarówno w środowisku alkalicznem jak i kwaśnem, przechodząc do roztworu, dają płyny o pewnym stopniu lepkości, w kwaśnem znacznie bardziej lepkie niż w alkalicznem. Że środowiska alkaliczne wpływają na nie hydrolizująco — to zdaje się nie podlegać dyskusji. Środowisko słabo alkaliczne silniej działa rozpuszczająco, niż środowisko silnie alkaliczne, które natomiast silniej hydrolizuje. Najbardziej celowem okazało się oddziaływanie naprzemian ługiem a następnie kwasem. W ten sposób widocznie stopniowo środki rozkładające i ługujące przenikają coraz głębiej, ażeby nareszcie zanieczyszczenia pektynowe względnie całkowicie usunąć.

Do drugiego rodzaju zanieczyszczeń zaliczylibyśmy zanieczyszczenia fabrykacyjne, jak olej bawełniany wraz z szeregiem związków wytworzonych z niego pod wpływem działania powietrza, drobnoustrojów i otaczającej

atmosfery, oraz szlichtę, a więc skrobię i ewentualnie kleje i tłuszcze. Wszystkie one z łatwością dają się usunąć już przy krótkiej obróbce kwasem i ługiem.

II. Zasady oczyszczania bawełny.

(Wspólnie z p. N. Królem).

Opierając się na tych założeniach jest dość łatwo opracować drogę służącą do oczyszczania bawełny.

Proces sam musi być rozbity na dwa okresy, względnie na dwie czynności zasadnicze. Jednym jest usunięcie zanieczyszczeń fabrykacyjnych, drugim usunięcie związków pektynowych i innych ciał pochodnych celulozy, Oczywiście w praktyce procesy te przechodzą jeden w drugi i łączą się ze sobą.

Dla usunięcia zanieczyszczeń zewnętrznych wystarcza zhydrolizowanie skrobi przy pomocy kwasu, a następnie wygotowanie w słabym ługu.

Kwaszenie prowadzimy nieco mocniejszym kwasem, przyczem na zasadzie zaobserwowanego faktu, że włókno bawełniane przy kwaszeniu ulega osłabieniu tylko wówczas, gdy jednocześnie z kwasami działa na nie tlen z powietrza, operację tę przeprowadzamy tak, że przez cały czas działania roztworu kwasu — włókno jest pod powierzchnią płynu. Jednocześnie okazało się bardzo celowem dodawanie wogóle środków zwilżających i emulgujących, a z nich — w warunkach naszej pracy — najbardziej celowym okazał się flerhenol. W ten sposób osiągamy znacznie energiczniejsze działanie kwasu oraz znacznie głębsze przenikanie odczynnika wgłąb włókna. Nie ulega wątpliwości, że przytem już i część pektyn zostaje zhydrolizowana wzgl. przechodzi do roztworu. Celowo, i to właśnie ze względu na ostatnio wyrażone przekonanie, unikamy stosowania enzymów.

Po ukwaszeniu i wypłókaniu następuje warzenie.

Dotychczas warzenie prowadzone było w ługu sodowym o stężeniu 4—8% pod ciśnieniem do 5,5 atmosfer. Działanie ługu tego było bardzo silne i warunki były tak ostre, że niewątpliwie część najbliższych pochodnych celulozy, a może nawet samej celuluzy ulegała rozkładowi, a niemniej zanieczyszczenia nie wypłókiwały się z włókna. Sądzimy, że winne tu było fałszywe założenie. Tłuszcze i żywice, które starano się usunąć — w tych warunkach rozpuszczały się łatwo, związki pektynowe niewątpliwie przynajmniej częściowo hydrolizowały się, natomiast nie można ich było w ten sposób wyługować z włókna. Działanie ługu przy naszych założeniach powinno wywierać trojaki wpływ: rozpuszczać tłuszcze i woski, częściowo, możliwie jednak jaknajsilniej hydrolizować związki pektynowe, oraz spowodować pęcznienie włókna w celu łatwiejszego wyługowania związków pektynowych z włókna.

Żeby można było osiągnąć napęcznienie włókna, potrzebne jest większe stężenie ługu, niż stosowano dotychczas.

Badania, nieopublikowane dotychczas, prowadzone w naszym Zakładzie z p. Zysmanem, wykazały, że największą ilość strat na wadze bawełny otrzymuje się przy gotowaniu w ługu 16—25%. Badania te potwierdzają doświadczenia, wykonane przez p. Żabickiego i zgodne są z badaniami dr. Hallera nad merceryzacją (Textilber. Wiss. Ind. u. Handel 7. 65. (1926). Dr. Haller badał stopień merceryzacji przez określenie stopnia chłonności dla barwników, ocenianej w chrometrze i otrzymał złamanie się linji chłonności mniej więcej przy 10° *Bé* i osiągnięcie najwyższego punktu przy 22—26°*Bé*, t. j. przy 16—20% *NaOH*. Zresztą z artykułu nie widać, żeby temu załamaniu się linji przypisywał jakieś głębsze znaczenie.

Różny wpływ ługu sodowego o różnem stężeniu na różne związki jest ogólnie znany i tem niewątpliwie tłomaczy się, że powyżej 12%, a przypuszczalnie przy 16% stężenia zaczyna się silny proces pęcznienia włókna, oraz dochodzi do maximum proces rozpuszczania we włóknie ciał obcych. Sądzimy bowiem, że celuloza daleko idącemu rozkładowi w tych warunkach nie podlega. Wprawdzie zachodzą jakieś przemiany, dzięki którym przy pracy w zbyt wysokiem stężeniu ługu biel otrzymywana jest nieco szarawa, przyczyna tego zjawiska nie była jednak dostatecznie zbadana i nie wiemy, czy zależy to od odmiennego rozkładu zanieczyszczeń, czy też od rozkładu samej celulozy.

Ponieważ rozpuszczanie tłuszczów tem łatwiej może przebiegać w ługu sodowym o wyższem stężeniu, a stężenie wysokie jest niezbędne dla otrzymania efektu pęcznienia — poprowadziliśmy warzenie w ługu o wysokiem stężeniu.

I tutaj dla otrzymania lepszego przenikania płynu we włókno dodajemy środki emulgujące i zwilżające.

W ługu rozpuszcza się znaczna część związków pektynowych i ług powarzelny jest ciemno-brunatny. Stężenie rozpuszczonych zanieczyszczeń w ługu może być znaczne bez wpływu na biel, osiąganą jako efekt końcowy.

Po wypłókaniu następuje kwaszenie. Już Lunge podkreślał, że kwaszenie odgrywa istotną rolę w bieleniu. I z naszych założeń wychodząc mylnem jest mniemanie, że zakwaszenie po chlorowaniu jest potrzebne dla wywiązania we formie czynnej pozostałego we włóknie kwasu podchlorawego. Nie mówiąc już o tem, że tego kwasu zaledwie ślady pozostały, które istotnego wpływu na biel wywrzeć już nie mogły istotnem było zakwaszanie środowiska i dalsza hydroliza lub przeprowadzanie w stan rozpuszczalny związków pektynowych. Proces ten jest tem bardziej ułatwiony w naszych warunkach, że włókno jest już napęczniałe i łatwiej przenikliwe dla roztworów nawet tak kleistych, jak roztwory związków pektynowych w kwasach. Jednocześnie następujący przeskok barwy od bronzowej do białej skłaniał do przypuszczenia, że proces został zakończony i tem się tłomaczy, że kwa-

szenie po chlorowaniu było w dotychczasowej praktyce dość krótkie. W myśl naszych założeń przeskok barwy ku bieli jest wywoływany tylko dzięki tej zasadniczej reakcji związków pektynowych odbarwiania się w środowisku kwaśnem. W ten sposób jednak związki te nie były usuwane z włókna i z czasem, w odpowiednich warunkach mogły znów brunatną barwę przyjąć. Dlatego też celowem było zastosowanie znacznie intensywniejszego kwaszenia, niż to miało miejsce dotychczas.

Dzięki wspomnianej wyżej obserwacji — kwaszenie to może być prowadzone w znacznie mocniejszym kwasie, a dodatek środków emulgujących i zwilżających jeszcze podnosi efekt wymywania.

Po tem kwaszeniu płókanie należy prowadzić już intensywniej dla dokładniejszego wypłókania związków, pozostałych we włóknie.

Jednak i teraz pewna część zanieczyszczeń pozostaje jeszcze we włóknie. Dotychczasowe sposoby bielenia z wyjątkiem sposobu Mohra na tem kończyły proces bielenia. Pozostałe we włóknie zanieczyszczenia zmniejszają jednak widocznie trwałość bieli na magazynowanie i dlatego, w dążeniu do możliwie dokładnego usunięcia związków pektynowych, a w miarę możności i innych związków przejściowych przy budowie celulozy, gdyż i one w pewnych warunkach mogą przechodzić w związki pektynowe, — poddajemy bawełnę intensywnemu praniu, a więc dalszej obróbce słabo alkalicznej.

W ten sposób, w odróżnianiu od istniejących sposobów bielenia, polegających głównie na odbarwianiu włókien, dążyliśmy do usunięcia z włókna wszelkich zanieczyszczeń. I w laboratorjum nie osiągnęliśmy jeszcze całkowitego usunięcia ich, wszakże biel otrzymana przez nas jest już trwalszą na magazynowanie od dotychczas osiąganych w technice fabrycznej.

Reasumując te podstawy bielenia, ustaliliśmy następujący bieg pracy, jako zasadę nowego sposobu bielenia.

Ukwaszanie w różnych temperaturach, przy zmniejszonym dopływie powietrza i w obecności środków zwilżających i emulgujących, mające na celu odszlichtowanie włókna oraz wszczęcie procesu rozkładania niektórych zanieczyszczeń włókna, oraz dotarcie płynu możliwie najgłębiej we włókno.

Płókanie, mające na celu usunięcie szlichty, przeprowadzonej w znacznej części w stan rozpuszczalny oraz rozpuszczających się przy pierwszem kwaszeniu zanieczyszczeń włókna.

Warzenie w ługu sodowym o stężeniu powyżej 12%, możliwie przy cyrkulacji płynu, bez radykalnego usuwania powietrza, bez ciśnienia, z dodatkiem związków zwilżających i emulgujących — w celu przeprowadzenia reszty szlichty w stan rozpuszczalny, zmydlenia tłuszczów, zmydlenia i zemulgowania żywic i wosków, przeprowadzenia w stan mało kleisty i rozpuszczalny związków pektynowych, rozkład produktów przejściowych służących do budowy celulozy na związki prostsze, oraz spowodowanie napęcznienia samej celulozy.

Płókanie w celu wyługowania możliwie największej ilości związków wyżej omówionych, przeprowadzonych w stan rozpuszczalny.

Kwaszenie jednorazowe lub kilkakrotne przy pomocy kwasu nieorganicznego lub organicznego, mieszaniny ich lub kwasów takich stosowanych naprzemian, w temperaturach aż do wrzenia włącznie, a w szczególności w temperaturach niskich, z dodatkiem lub bez środków zwilżających i emulgujących i przy zmniejszonym dopływie powietrza. Ma ono na celu przeprowadzenie w stan rozpuszczalny związków, które przy poprzednich procesach nie zostały wyługowane, a w szczególności bardziej złożonych związków przejściowych przy budowie drobiny celulozy, odbarwienie i przeprowadzenie w stan łatwiej rozpuszczalny przez zmianę konsystencji i rozłożenia we włóknie niewyługowanych związków pektynowych, głębsze przenikanie odczynników we włókno.

Płókanie w celu wyługowania dalszych dostępnych i rozpuszczonych zanieczyszczeń.

Leżenie i pranie w mydle lub pianie mydlanej z dodatkiem lub bez środków zwilżających i emulgujących, w temperaturach z reguły poniżej punktu wrzenia, mające na celu usunięcie możliwie największej ilości ciał niewyługowanych, takich, do których działanie odczynników dotarło dopiero w poprzedniej fazie przebiegu procesu, lub które ze względu na swą odporność — dopiero w poprzedniej fazie procesu rozłożyły się na tyle, że obecnie wyługowane być mogą.

Płókanie dokładne w celu usunięcia zarówno reszty ciał zanieczyszczających, jak i wszystkich odczynników i rozpuszczalników.

(Dok. nast.).

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

1. MASZYNOZNAWSTWO CHEMICZNE.

JERZY KIEŁCZEWSKI.

REKTYFIKACJA MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH.

W czasopiśmie „Chimie et Industrie" w zeszycie majowym r. 1923 (str. 737 i następne) w artykule o badaniu rektyfikacji metodą wykreślną p. P. Savarit oprócz metody badania rektyfikacji mieszanin dwuskładnikowych[1]) podaje zasady badania mieszanin 3-składnikowych (str. 750). Skład tych mieszanin autor ujmuje w równoramiennym trójkącie prostokątnym; na bokach kąta prostego odkłada on stężenia wagowe dwóch składników; przecięcie dwóch prostopadłych do tych boków daje

[1]) Przemysł chem. **9**, 75. (1925).

punkt charakteryzujący mieszaninę; stężenie trzeciego składnika odczytujemy z długości odcinka pomiędzy punktem przecięcia i przeciwprostokątną.

Analogicznie do wykresu cieplnego, stosowanego przy mieszaninach dwuskładnikowych, autor stosuje prawidłowy graniastosłup trójkątny, którego podstawą jest wyżej wymieniony trójkąt charakteryzujący skład mieszanin. W ten sposób zamiast krzywych lub prostych, charakteryzujących zawartości cieplne cieczy lub pary mieszanin dwuskładnikowych, otrzymujemy odpowiednie powierzchnie lub płaszczyzny.

Zespolone bilanse materjalne i cieplne wyrażone są również linjami prostemi. W celu wyznaczenia tych prostych autor stosuje ich rzuty na boki wymienionego graniastosłupa. Metodę swą autor wyjaśnia na przykładach.

W szeregu artykułów umieszczonych w tymże czasopiśmie, rozwiązaniem zagadnień o rektyfikacji trój i czteroskładnikowej zajmuje się również prof. L. Gay, dyrektor fakultetu nauk przyrodniczych w Montpellier. Skład mieszanin trójskładnikowych przedstawia on graficznie w polu trójkąta równobocznego (Chimie & industrie **4**, 735. (1920), odkładając na jego bokach procentowe stężenia molowe każdego ze składników.

Autor rozpatruje również równowagę pomiędzy cieczą i parą na wykresie trójkątnym dla mieszanin w temperaturach wrzenia, przyczem podaje odpowiednie wzory matematyczne. Dalej autor zajmuje się bilansami materjalnemi i cieplnemi dla całej kolumny, z których oblicza składy pary i cieczy w poszczególnych częściach kolumny.

Następnie omawia otrzymywanie mieszanin „granicznych" (t. j. takich składów odcieku lub rektyfikatu, których nie udaje się przekroczyć w pewnych termicznych warunkach pracy i wyznacza na wykresie trójkątnym odpowiednie punkty w zależności nie tylko od doprowadzonego ciepła, lecz również i od tego, czy mieszanina posiada maksymum, minimum lub też podlega prawu Raoulta.

Omawiając trudności, jakie powstają przy rozwiązywaniu powyższych zagadnień, autor zatrzymuje się specjalnie nad mieszaniną, podlegającą prawu Raoulta (benzen, toluen, ksylen); zajmuje się szczegółowo własnościami „roztworów doskonałych", oblicza skład fazy gazowej ze składu fazy ciekłej oraz temperaturę wrzenia. (Chimie & industrie **14**, 811, 1026 (1925).

W ten sposób na trójkącie równobocznym wyznaczone zostały izotermy cieczy i pary a następnie obliczone i wykreślone linje stałych zawartości cieplnych obydwóch faz.

Przechodząc do wykonania rektyfikacji w kilku kolumnach rektyfikacyjnych, warunków wprowadzania cieczy surowej, odbierania rektyfikatu i cieczy wyczerpanej, autor stwierdza, że możliwym jest szereg różnych rozwiązań zagadnień tego rodzaju.

Następnie autor oblicza minimum ciepła potrzebnego do wykonania procesu, ograniczając się do wysokości kolumn, stosowanych w praktyce i w zależności od czystości otrzymywanych produktów, podaje on szereg wzorów i wykresów w zastosowaniu do możliwych metod rektyfikacji.

Skład mieszanin czteroskładnikowych prof. L. Gay (Chimie & industrie **15**, 3) wyznacza w prawidłowym ostrosłupie czworościennym, odkładając na krawędziach bocznych stężenia molowe składników. Autor rozpatruje pięć sposobów wykonania rektyfikacji tych mieszanin. W zależności od sposobu rektyfikacji i od ilości doprowadzanego ciepła wskazuje on jak zmienia się skład mieszaniny w przestrzennym rysunku w miarę trwania procesu.

Następnie autor przechodzi do mieszanin trójskładnikowych, przedstawionych na trójkącie równobocznym, rozważa stosunki cieplne i ilościowe procesu, a w rozwiązaniu ucieka się do bryły przestrzennej, prawidłowego graniastosłupa trójkątnego.

Tak samo jak Savarit, na osi pionowej tego graniastosłupa Gay odkłada

zawartości cieplne i w ten sposób otrzymuje odpowiednie powierzchnie zawartości cieplnych cieczy i pary, znajduje zawartość cieplną rektyfikatu i cieczy wyczerpanej[1]).

Dla mieszanin czteroskładnikowych za pomocą długich i żmudnych obliczeń oraz przestrzennych wykresów cieplnych, zbudowanych na bokach ostrosłupa czworościennego, przedstawiającego wszystkie możliwe mieszaniny czteroskładnikowe, autor stara się dokonać rozwiązania zagadnienia. W zakończeniu stwierdza on, że rozwiązanie takie drogą matematyczną jest niezwykle uciążliwe i trudne.

Zasady badania rektyfikacji mieszanin wieloskładnikowych zostały również opracowane przez prof. Cz. Grabowskiego i ogłoszone drukiem w Rocznikach Chemji **6**, 815 (1926). Zasady te umożliwiają rozwiązanie zagadnień rektyfikacji cieczy wieloskładnikowych, nie uciekając się do wykresów przestrzennych.

Okazało się, że badania teoretyczne nad zjawiskami zachodzącemi w kolumnie rektyfikacyjnej można prowadzić na płaszczyźnie niezależnie od liczby składników cieczy, korzystając z zasad nomogramu matematyka d'Ocagne'a, na których oparta jest metoda Savarit'a[2]).

2. TECHNOLOGJA NIEORGANICZNA.

Światowy nieorganiczny przemysł azotowy. — F. A. ERNST i M. S. SHERMAN. — *J. Ind. Eng. Chem.* ***19**, 196. (1927).*

Autorowie omawiają różne przemysły azotowe, wydając opinię o ich zdolności konkurencyjnej.

Przemysł chilijski przeżywa obecnie kryzys, jednak po wprowadzeniu ulepszeń i obniżeniu ceł eksportowych obecna cena $ 52,86 za tonnę w Nowym Jorku mogłaby być obniżona do $ 30,56.

Przemysł amonjaku odpadkowego (gazowniczego i koksowniczego) ma jeszcze wielkie widoki rozwoju. Od roku 1920 wybudowano w Stanach Zjednoczonych 275 pieców koksowniczych z wyzyskaniem amonjaku, a 233 są w budowie.

Największy rozwój wykazuje przemysł wiązania azotu atmosferycznego. Nie wszystkie metody wykazują jednakową żywotność. W 1925 — 45.000 tonn azotu związano zapomocą procesów elektrotermicznych łukowych, 188.000 tonn zapomocą metody elektrotermicznej cyjanamidowej, zaś 390.000 tonn przez bezpośrednie wiązanie azotu z wodorem. Wodór do syntezy tylko w 15% otrzymywano przez elektrolizę wody a w 70% z gazu wodnego.

Jeżeli jednak idzie o ilość zakładów, to na 48 znajdujących się w ruchu lub będących w budowie — 22 oparte są na wodorze elektrolitycznym.

Przemysł cyjanamidowy wykazuje znacznie mniejszą produkcję, niż wynosi zdolność produkcyjna jego zakładów. Świadczy to o małej rentowności tych zakładów. Zakłady w Piesteritz zamieniają połowę pieców karbidowych na piece do elektrotermicznego otrzymywania fosforu metodą Liljenroth'a. Fosfor ma być przerabiany

---

[1]) Jeszcze w końcu roku 1924, autor tej notatki, jako dyplomant Zakładu Maszynoznawstwa Politechniki Warszawskiej, przeprowadził badanie teoretyczne rektyfikacji mieszaniny benzenu, toluenu i o-ksylenu na poszczególnym przykładzie, kombinując metodę przestrzenną Savarit z metodą trójkątów równobocznych Gay'a.

[2]) Metodą tą w Zakładzie Maszynoznawstwa Og. i Chem. Politechniki Warszawskiej wykonane zostały dwie prace dyplomowe na temat „Badania teoretyczne nad rektyfikacją mieszaniny benzenu, toluenu i ksylenu"; wyjaśniają one zasadę Barbet'a i wpływ ciepła deflegmacji na przebieg procesu.

na H_3PO_4 i wodór, który ma być użyty do syntezy amonjaku celem produkcji fosforanu amonu.

Metody syntezy amonjaku wykazują postępy pod względem aktywności, co przejawia się w obniżaniu temperatury reakcji i zmiejszeniu ciśnienia. Mont Cenis dostaje przy 98 atm. i 400° *C* — 20% NH_3 w gazach, Du Parc przy 25 atm. i 325° *C* nawet 25% NH_3.

Autorzy omawiają rozwój przemysłu syntetycznego amonjaku w różnych krajach. Na pierwszem miejscu stoją Niemcy, potem Francja, Japonja, Włochy, Wielka Brytanja, Stany Zjednoczone. W innych państwach, między innemi w Polsce znajdują się fabryki syntetycznego amonjaku w budowie. Z polskich zakładów wymieniony jest Knurów, gdzie ma być uruchomioną metoda Claude'a. *W. D.*

6. TECHNOLOGJA METALI.

Otrzymywanie i rafinacja parokrotnie topionego cynku. — E. R. THEWS. — *Metal Ind.* **25**, *60—62 (1926).*

Cynk gwarantowany zwykle otrzymuje się z najlepszych odpadków cynkowych, 98% *Zn*, które nie zawierają miejsc lutowanych.

Ekonomiczniejsze jest jednak używanie starych brudnych odpadków. W tym wypadku podnosi się zawartość *Zn* ponad 98% przez zastosowanie specjalnych metod oczyszczania. Cynk przetopiony można otrzymać w piecach płomiennych lub też w piecach tyglowych, przy tem jednak wykazano, że metoda płomienna niema zupełnie wybitnie korzystniejszych cech, jakkolwiek jest bardzo często stosowaną. Dla metody tyglowej podaje autor ulepszony sposób oddzielenia ołowiu i usunięcia możliwości ponownego przenikania go do cynku, przez chłodzenie powietrzem dna tygla. Dotychczasowe zanieczyszczanie powietrza otoczenia pieca tyglowego niemiłym zapachem, powstającym przy spalaniu się organicznych substancyj pozostałych na cynkowych odpadkach, daje się łatwo usunąć przez prawidłowe powiększenie kanałów wyciągowych.

Głębokość tygli do topienia odpadków jest większa niż szerokość, ze względu na wydzielający się ołów, odwrotnie jak przy tyglach do topienia czystego metalu. Należy zwracać uwagę na materjał, z którego zrobiono tygle żelazne. Następujący skład najlepiej się nadaje do tego celu: 3% *C* całkowitego, 0.4% *C* związanego, 2% *Mn*, 2% *Ti*, natomiast *S* i *P* powinny być w jaknajmniejszej ilości.

Odporność tego stopu daje się jeszcze podnieść przez dodatek hematytu (30%) przyczem szczególniej ważną jest tworząca się na tyglu powłoka tlenku. Naturalnie dobrze zachowują się także tygle stalowe, przyczem wyższą cenę wyrównuje się dzięki zastosowaniu cieńszych ścianek. *L. W.*

Metalurgja glinu. *Ann. Rep. Soc. Chem. Ind.* **11**, *273. (1926).*

I. Jamazaki w artykule umieszczonym w „J. Soc. Chem. Ind. Japan", **29**, 15 (1926) bada możliwości zużycia japońskich glin oraz koreańskich ałunitów, jako surowców dla produkcji glinu.

Jeśli wypali się glinę do 700 lub 800° *C* lub ałunit do 550° *C* to ponad 95% tlenku glinowego zawartego w glinie staje się rozpuszczalne w kwasie siarkowym o ciężarze wł. 1.69. Przez dodanie odpowiedniej ilości siarczanu amonowego do masy wypalonej gliny, zadanej H_2SO_4, zamienia się siarczan glinowy na ałun,

poczem roztwór poddaje się krystalizacji i oddziela się kryształy ałunu od soli żelaza.

Działaniem amonjaku gazowego na roztwór ałunu w temperaturze 75° *C* wytrąca się wodorotlenek glinu i uzyskuje się siarczan amonu. Według autora wodorotlenek ten daje się łatwo sączyć i oczyszczać przez wymywanie. Po wysuszeniu i wypaleniu wodorotlenku otrzymuje się tlenek glinu, zawierający 99.3% Al_2O_3. Na półtechniczną skalę przeprowadzone doświadczenia wykazały, że tonna tlenku glinowego kalkuluje się na £ 12.14. *S*, a glin zawartości 98.9% *Al* na £ 87.17. *S.*/tonna. *L. W.*

Węgierskie złoża boksytu — *Chem. Ind.* *50, 6, 197.*

Towarzystwa: „Otavi Minen und Eisenbahngesellschaft, A.-G." w Berlinie, oraz „Vereinigte Aluminium-Werke A.-G. (Lautawerk)" pierwsze zwróciły baczną uwagę na węgierskie złoża boksytu. Przeprowadzono około 1000 wierceń, na podstawie których stwierdzono, że ma się tutaj do czynienia z jednem z największych i lepszych gatunków pokładów światowych. Oszacowuje się je na wiele miljonów tonn. Dla eksploatacji tych złóż boksytu został stworzony trust przy współudziale Węgierskiego Powszechnego Banku Kredytowego w Budapeszcie z kapitałem około 5.1 miljonów Fr. szw. Udział w tem przedsięwzięciu przytoczonych na początku dwu niemieckich firm, wskazuje na duże znaczenie pokładów. W ostatnich czasach przyłączyły się do tego trustu dalsze firmy poważne, jak: „Węgierskie powsz. Kopalnie Węgla A. G.", „Manfred Weiss A. G." i wreszcie „Salgotarjańskie Kopalnie Węgla Kamiennego". Skutkiem przyłączenia się tych firm powiększono kapitał zakładowy do 8.15 miljonów Fr. szw. *L. W.*

7. PRZEMYSŁ ELEKTROCHEMICZNY.

WŁODZIMIERZ BOBROWNICKI.

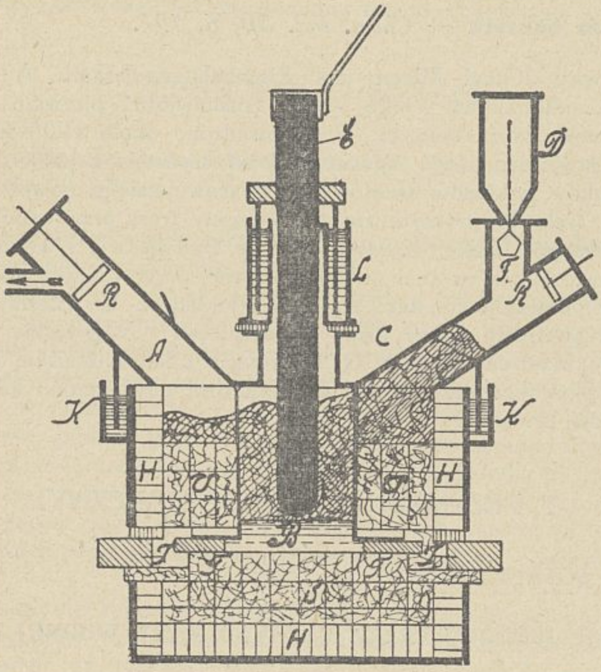
OTRZYMYWANIE WODORU PRZEZ ROZKŁAD PARY WODNEJ NA FOSFORZE.

F. G. Liljenroth opatentował w latach 1922 i 1923 nową metodę otrzymywania wodoru przez działanie parą wodną na fosfor. Patenty te wywołały żywe zainteresowanie w Stanach Zjednoczonych, gdzie też zastosowano nową metodę w Zakładach Phosphorus-Hydrogen Corporation przy wodospadach Niagara [1]). Bliższe szczegóły odnoszące się do wysokości produkcji wyżej wymienionych Zakładów nie doszły jeszcze do publicznej wiadomości. W Niemczech zainteresowała się metodą Liljenrotha I. G. Farbenindustrie, która zakupiło prawo eksploatacji w Europie patentów Liljenrotha i pracuje intensywnie nad udoskonaleniem metody, jak o tem świadczy cały szereg własnych patentów, ogłoszonych w ciągu roku ubiegłego. I. G. nosi się z zamiarem uruchomienia produkcji fosforu w fabryce azotniaku w Piesteritz [2]). Według notatki w Chem. Met. Eng. [3]) miałaby być użytą do tego celu siła 60.000 *KW*. Fosfor transportowanoby do Leuna, gdzie miałaby być zainstalowana

[1]) Chem. Met. Eng. **32,** 862. (1925).
[2]) Die I. G. Farbenindustrie A. G. und ihre Bedeutung, Schwartz, Goldschmidt et Co, Berlin, str. 18.
[3]) **33,** 378 (1926).

fabryka pracująca metodą Liljenrotha, kwas fosforowy otrzymywany jako produkt uboczny służyłby do wyrobu fosforanu amonowego.

Trudno jest dziś określić, jakie widoki powodzenia ma metoda Liljenrotha. Decydującym czynnikiem będzie kalkulacja produktu pośredniego t. j. fosforu i produktu ubocznego, jakim jest tu kwas fosforowy, Opierając się na dzisiejszych doświadczeniach, w produkcji fosforu trudno jest orzec, czy jest on odpowiednio tanim produktem wyjściowym. Obecna bowiem produkcja światowa fosforu wynosi zaledwie około 3000 tonn rocznie. Elektrotermicznie otrzymywano dotychczas fosfor w małych jednostkach piecowych i tak n. p. fabryka w Oldbury ma piece zaledwie po 37 *KW.*



Rys. 1.

Przy oparciu produkcji wodoru na fosforze musianoby zastosować jednostki znacznie większe i pracujące też znacznie wydatniej. Daty podawane w literaturze a odnoszące się do zużycia energji w piecu fosforowym są ogromnie rozbieżne. Stansfield podaje 12 *KWG*, zaś M. Flusin 21,8 *KWG* na 1 kg fosforu.

Sporo ciekawego materjału wraz z kalkulacją energetyczną pieca fosforowego ogłosił P. Bunet w artykule „Sur l'obtention du phospore et de l'acide phosphorique au four electrique“ [1]). Tamże znajdujemy opis i rysunek pieca elektrycznego systemu Landis'a. Piec ten ma jedną ruchomą elektrodę *E* (rys. 1) i przewodzące dno *S*. Szlakę *B* odpuszcza się perjodycznie z pieca przez wyciągnięcie zatyczek drewnianych zamykających podwójnie otwory wyciekowe *T*, zatyczki te powoli się zużywają. Fosfor i *CO* odchodzą rurą *A*, surowiec doprowadza się ze zbiornika *D* przez zamknięcie *F*. Skrobaczki *R* służą do oczyszczenia przewodów. Przykrycie pieca jak

[1]) Rev. gén. élec. **19—20**, 367. (1926).

również elektroda uszczelnione są hydraulicznie przy *K* i *L*. Piec wyłożony jest blokami węglowemi *S* i *V*, które wymienia się od czasu do czasu przy postoju pieca. Wyłożenie wspomniane, otoczone jest cegłami *H* a całość ujęta płaszczem z blachy.

Bilans energetyczny opiera Bunet na obliczeniu ciepła potrzebnego do otrzymania fosforu według reakcji

$$Ca_3(PO_4)_2+3SiO_2+5C=3CaSiO_3+5CO+P_2$$

Na 62 gr fosforu ciepło reakcji wynosi 282 Kal. co na 1 kg fosforu daje 4550 Kal. czyli 5.27 *KWG*, uwzględniając możliwość pewnych reakcyj ubocznych. Bunet zaokrągla tą cyfrę do 5,5 *KWG*. Biorąc fosforyt 80%, piasek i koks możliwie czyste i licząc 85% wyzyskania fosforu z fosforytów, potrzeba na 1 kg fosforu:

7,55 kg fosforytu
3,00 „ piasku
1,15 „ koksu

Przyjmując, że średnie ciepło właściwe pomiędzy 0°—2000° dla fosforytu i piasku wynosi około 0,24 a dla koksu 0,3, oraz, że reakcja następuje w 1800°, dla ogrzania surowców do tej temperatury potrzebujemy 5100 Kal. Pary fosforu oraz *CO* ogrzewają warstwę surowców, przez którą przechodza przed wyjściem z pieca i zakładając, że uchodzą one z pieca z temperaturą 800° i że ich ciepło właściwe wynosi 0,25 z cyfry 5100 Kal. odzyskujemy około 650 Kal. Na 1 kg fosforu otrzymuje się 8,23 kg szlaki składającej się z krzemianu wapniowego, nierozłożonego fosforanu i zanieczyszczeń wprowadzonych z surowcami, licząc temperaturę wypływającej szlaki na 1500°, odliczamy z ciepła potrzebnego na podgrzanie surowców około 600 Kal. Dla podgrzania więc surowców należy doprowadzić 3850 Kal. t. j. 4,5 *KWG*. Opierając się na swoich doświadczeniach przy piecach karbidowych przyjmuje Bunet dla pieca fosforowego straty przez promieniowanie i inne na 20% całkowitej energji elektrycznej doprowadzonej do pieca tak, że ostatecznie na 1 kg fosforu otrzymujemy 12,5 *KWG*. Przy stosowaniu jednak surowców mniej czystych a więc fosforytów o zawartości 60—65% $Ca_3(PO_4)_2$ oraz koksu o znaczniejszej zawartości popiołu i licząc straty przez promieniowanie i straty elektryczne na 30% i wkońcu wyzyskanie fosforu na 80% otrzyma się następujący bilans na 1 kg fosforu:

Energja na reakcję chemiczną	5,5 *KWG*
Podgrzanie surowców	6,0 „
Straty cieplne i elektryczne	4,5 „
	16,0 *KWG*

Ważną kwestją jest racjonalne zużycie *CO*, którego otrzymuje się 2,26 kg na 1 kg fosforu. Bunet oblicza, że gdyby się udało zużyć *CO* do podgrzania surowców choćby do temperatury 800 lub 900° to możnaby zmniejszyć zużycie energji na wyprodukowanie 1 kg *P* do 13 *KWG*. Jak wiadomo jednak, przy piecach karbidowych krytych względnie półkrytych zrezygnowano z wyzyskania *CO* z powodu dużych trudności, jakie się tu nastręczały. Cyfra 16 *KWG*, jak to sam Bunet zaznacza, powinna się obniżyć przy zastosowaniu większych jednostek piecowych. Z drugiej jednak strony Bunet nie uwzględnił w rachunku ciepła potrzebnego do stopienia surowców, ciepła, które się traci prawdopodobnie w zupełności, gdyż szlakę z pieca odprowadza się w stanie ciekłym.

Rozkład pary wodnej na fosforze przebiega według równania:

$$3\ P_2+15\ H_2O=3\ P_2O_5+15\ H_2$$

Obok wodoru otrzymuje się przy tej reakcji również i fosforowodór i to w tem większej ilości, w im niższej temperaturze prowadzono reakcję. W temperaturze 1000° otrzymuje się wodór praktycznie wolny od zanieczyszczeń fosforowodoru, ponieważ jednak praca w tej temperaturze nastręcza pewne trudności techniczne, Liljenroth [1]) proponuje prowadzenie rozkładu pary wodnej na fosforze w temperaturze znacznie poniżej 1000° w obecności katalizatorów, które nietylko, że przyspieszając sam rozkład, pozwalają pracować w niższej temperaturze, lecz również nie dopuszczają do tworzenia się fosforowodoru oraz rozkładają fosforowodór, któryby ewentualnie mógł powstać w piecu redukcyjnym. Jako katalizatory stosować można następujące metale, względnie ich tlenki: *Fe, Ni, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cr, Mo, W, U, Cu, Ag, Au.*

Przy stosowaniu jako katalizatora palladu, przeprowadza się w temperaturze 500°—600° mieszaninę złożoną z 20—60 objętości pary wodnej i 1 objętości pary fosforu nad azbestem palladowanym, zawierającym około 25% *Pd*. Reakcja przebiega ilościowo, gdy mieszaninę przeprowadza się z szybkością taką, by na 1 gr *Pd* i godzinę wywiązywało się około 50 l. wodoru. Wodór otrzymany w tych warunkach zawiera zaledwie ślady fosforowodoru.

Stosując jako katalizator pumeks napojony stężonym roztworem molibdenianu amonowego, a następnie ogrzany w strumieniu wodoru celem zredukowania molibdenianu, należy szybkość przepływu mieszaniny par fosforu i wody, w składzie jak w poprzednim wypadku, uregulować tak, by na godzinę i 1 litr objętości wypełnionej katalizatorem wywiązywało się 150 litrów wodoru. Temperatura wynosi około 700°, wodór jest praktycznie wolny od fosforowodoru.

Dla prowadzenia reakcji z mieszaniną pary wodnej i pary fosforu w składzie podanym w obu poprzednich przykładach i zastosowaniu pumeksu jako substancji noszącej katalizator, podaje Liljenroth następujące warunki przepływu mieszaniny, by przy zastosowaniu niżej wymienionych katalizatorów przeprowadzić ilościowo fosfor na pięciotlenek i otrzymać wodór zawierający zaledwie ślady fosforowodoru.

1. Azotan niklu prażony w strumieniu powietrza, temperatura około 650°, szybkość przepływu mieszaniny taka, by otrzymać 200 litrów wodoru na litr katalizatora i 1 godzinę.

2. Azotan miedzi prażony w strumieniu powietrza, temperatura około 550° do 700°, szybkość przepływu mieszaniny taka, by otrzymać 250 litrów wodoru na litr katalizatora i 1 godzinę.

3. Azotan niklu i azotan miedzi (1 : 1) prażone w strumieniu powietrzu temperatura około 550°—700°, szybkość przepływu mieszaniny taka, by otrzymać około 400 litrów wodoru na litr katalizatora i 1 godzinę.

4. Srebro, wytrącone cukrem gronowym na pumeksie z amoniakalnego roztworu azotanu srebra, temperatura 550°—700°, szybkość przepływu mieszaniny taka, by otrzymać około 150 litrów wodoru na litr katalizatora i 1 godzinę.

Celem utrzymania temperatury potrzebnej do rozkładu pary wodnej na fosforze, dodaje Liljenroth [2]) do pary nieco tlenu względnie powietrza.

I. G. [3]) chroni [4]) sposób otrzymywania kwasu fosforowego i wodoru przez działanie na fosfor pary wodnej z dodatkiem lub bez dodatku tlenu wzgl. gazów, zawierających tlen przy użyciu węgla jako katalizatora. Przy stosunkowo niskich

---

[1]) D. R. P. 409.344.
[2]) D. R. P. 406.411.
[3]) Skrót I. G. oznacza I. G. Farbenindustrie A. G. w Frankfurcie n. M.
[4]) D. R. P. 431.504.

temperaturach otrzymuje się świetne wydajności przy zastosowaniu półkoksu z węgla kamiennego lub brunatnego lub też węgla aktywnego.

Przy działaniu parą wodną na fosfor w wysokich temperaturach, otrzymuje się mieszaninę kwasu fosforowego względnie jego bezwodnika i kwasów o niższych stopniach utlenienia względnie ich bezwodników. Otrzymanie czystego kwasu fosforowego nastręcza wiele trudności, które usuwa I. G.[1]) działając na fosfor ograniczoną ilością pary wodnej w temperaturze powyżej 700° by następnie produkt spalenia fosforu poddać działaniu powietrza w temperaturze poniżej 700° ewentualnie w obecności katalizatorów.

Ciekawą drogę do otrzymywania kwasu fosforowego i wodoru proponuje I. G. w dalszem zgłoszeniu patentowem[2]) polecając dodawanie do pieca elektrycznego prócz koksu, piasku i fosforytu, pewnych metali względnie ich tlenków. Tworzący się w czasie reakcji fosforek danego metalu odpuszcza się w stanie płynnym i poddaje się następnie działaniu przegrzanej pary wodnej otrzymując kwas fosforowy, wodór i tlenek metalu, który powraca do pieca. Proces można prowadzić według powyższego patentu I. G. również w ten sposób, że mieszaninę *CO* i par fosforu przeprowadza się w odpowiedniej temperaturze nad danym metalem, przyczem tworzy się fosforek, który rozkłada się w dalszym etapie parą wodną.

Przy otrzymaniu kwasu fosforowego i wodoru przez działanie pary wodnej na fosfor zauważono, że żółty fosfor łatwo przechodzi w modyfikację czerwoną, która paruje przy znacznie wyższych temperaturach niż fosfor żółty. Celem uniknięcia tej komplikacji I. G.[3]) poleca nie wprowadzać par fosforu do reakcji, lecz działać parą wodną na płynny fosfor używając do tego celu parowych dysz Körtinga, w których prąd pary ssie płynny fosfor i rozpyla go. Tu należy się liczyć z ciepłem parowania fosforu i tak dobrać ilość i temperaturę pary wodnej, by fosfor całkowicie mógł przejść w stan pary, w tym celu mieszaninę pary wodnej i fosforu można jeszcze dodatkowo przegrzewać. Przy reackji między fosforem i parą wodną pracuje się z dużym nadmiarem tej ostatniej i po ukończonej reakcji musi się ją usuwać, co wymaga dużych ilości wody chłodzącej. Nadmiar pary wodnej stara się wyzyskać I. G.[4]) do reakcji: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; w tym celu oddziela się poprzednio produkty utlenienia fosforu w ten sposób, że gazy schładza się do takiej temperatury, w której następuje już kondensacja kwasu fosforowego a jeszcze nie pary wodnej. Po dodaniu odpowiedniej ilości *CO* prowadzi się mieszaninę złożoną z wodoru, pary wodnej i *CO* nad odpowiedniemi katalizatorami. Według przykładu podanego w powyższem zgłoszeniu działa się na 40 kg pary fosforu 3200 kg pary wodnej przy 650°, używając jako katalizatora węgla aktywnego z zawartością 10% miedzi; następnie schładza się pary do 110° przyczem oddziela się kwas fosforowy a gaz pozostały, złożony z około 750 m^3 wodoru i 2000 kg pary wodnej, po dodaniu doń małej ilości powietrza, przeprowadza się nad węglem aktywnym w temperuturze 100° celem usunięcia fosforowodoru i fosforu. Tak oczyszczony gaz z dodatkiem 800 m^3 *CO* nasyconego parą wodną, przeprowadza się przy 500° nad odpowiednim kontaktem. Po usunięciu CO_2 otrzymuje się wodór z drobnemi ilościami *CO*.

Potrzebną do reakcji parę zamierza I. G.[5]) otrzymywać przez kondensację kwasu fosforowego w temperaturze powyżej 100° w chłodnicach, które równocześnie

---

[1]) Niem. zgł. pat. B. 116.645.
[2]) Niem. zgł. pat. L. 62.803.
[3]) Niem. zgł. pat. B. 123.038.
[4]) Niem. zgł. pat. B. 123.039.
[5]) Niem. zgł. pat. B. 123.064.

wytwarzać będą parę. Jako materjał do budowy tych chłodnic służyć mogą: brąz cynowy, aluminiowy lub żelazo-krzem. Dalsze ilości pary można uzyskać przez prowadzenie mieszaniny pary wodnej i wodoru z poprzedniej chłodnicy do następnej, utrzymywanej w temperaturzy poniżej 100°, która również służy do wytwarzania pary o ciśnieniu poniżej 1 atmosfery; parę tą przez kompresję doprowadza się do ciśnienia potrzebnego do reakcji z fosforem.

Wodór otrzymywany przez działanie parą wodną na fosfor zanieczyszczony jest fosforowodorem, który według I. G.[1]) łatwo usunąć można przez przeprowadzenie gazów po kondensacji kwasu fosforowego nad aktywnym węglem lub krzemionką; zaabsorbowane na tych substancjach związki fosforowe utlenia się zapomocą powietrza i następnie wymywa się wodą w temperaturze około 100°. Utlenianie związków fosforowych można połączyć z ich absorbcją przez dodanie do oczyszczanych gazów małych ilości powietrza.

Fabryka syntetycznego amonjaku pracująca na wodorze Liljenrotha musi się liczyć z produktem odpadkowym pieców fosforowych a mianowicie ze szlaką, produktem zupełnie bezużytecznym, którego wywóz stanowić może poważną rubrykę w kosztach własnych, gdyż na 10 ton związanego azotu wypada około 150 ton szlaki. Istnieją wprawdzie usiłowania uczynienia ze szlaki wartościowego produktu [2]) przez dodatek do surowców gliny i wapna celem otrzymania cementu, jednak nie wydaje się, by ta metoda mogła rokować większe nadzieje.

Laboratorjum Państwowej Fabryki Związków Azotowych w Chorzowie.

10. FARBIARSTWO I DRUKARSTWO.

Bielenie jedwabiu sztucznego wiskozowego przy pomocy aktywiny. — Dr. R. FEIBELMANN, — *Leipz. Monatss. Text. Ind. 1926. 62.*

Aktywina jest to paratoluolosulfochloroamidek sodowy $CH_3.C_6H_4.SO_2.N.Cl.Na$. Produkt ten w roztworze obojętnym lub słabo kwaśnym oddaje chlor i nadaje się bardzo dobrze do bielenia jedwabiu sztucznego wiskozowego. Należy działać roztworami obojętnemi o stężeniu 3—4% przy temperaturze 60—70°, przyczem otrzymuje się półbiel; przy oddziaływaniu na zimno — z dodatkiem niewielkiej ilości kwasu octowego lub mrówkowego (na litr 5 *ccm* kwasu 50%) — otrzymuje się dobrą biel. Proces bielenia trwa pół godziny, poczem pozostałość chloru czynnego pochłania się tiosiarczanem. Włókno przy tym procesie nie ulega osłabieniu. Tak wybielony jedwab barwi się równiej, niż bielony zwykłym sposobem. *T. S.*

Zawartość żelaza w bawełnie surowej. — Prof. Dr. P. KRAIS, — *Leipz. Monatss. Text. Ind. 1927. 34.*

Oznaczenie żelaza zostało dokonane przez spalenie próby, rozpuszczenie popiołu w kwasie siarkowym, redukcję cynkiem i miareczkowanie $N/100$ nadmanganianem. Dość duże ilości żelaza znaleziono w żółtej bawełnie indyjskiej — około 0,1% *Fe* licząc na bawełnę i około 2% *Fe* licząc na popiół. Takie znaczne ilości mogą łatwo spowodować katalityczne osłabienie bawełny podczas bielenia. *T. S.*

---

[1]) Niem. zgł. pat. B. 123.064.

[2]) Niem. zgł. pat. K. 97.103 i K. 93.720.

Działanie światła i atmosfery powietrza na wełnę. — **H. SOMMER,** — *Leipz. Monatss. Text. Ind. 1927. 35 i 77.*

Sukna, wystawione na działanie światła i atmosfery powietrza po pewnym czasie tracą znaczną część swej mocy, część substancji wełny przechodzi w masę kleistą, w wodzie rozpuszczalną. Sukno niebarwione po naświetleniu w ciągu 1650 godzin słonecznych straciło 75% swej mocy, takie same sukno chromowane — tylko 40%. Barwione indygiem straciło w tychże samych warunkach 59% mocy, farbowane barwnikiem alizarynowym (błękit chromowy antracenowy *F*) na zaprawie chromowej 34,5%. *T. S.*

Rozkład juty. — **W. SCHEPMANN,** — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 41, 147 i 237. (1927).*

Pod działaniem wilgoci i bakteryj juta traci podczas transportu znaczną część swej wartości, staje się kruchą i niezdatną do użytku. Procent celulozy spada z 74% do 60% i niżej, a ilość części rozpuszczalnych w ługu wzrasta z 9% do 60%. Jako produkt rozkładu udało się zidentyfikować mannozę. Jako środki zapobiegające rozkładowi należy zalecić unikanie wilgoci i dezynfekcję. *T. S.*

Czerń siarkowa, trwała na chlorowanie. — **A. KERTESS.** — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 56. (1927).*

Chemikom niemieckim udało się osiągnąć znaczny postęp w technologji czarnych barwników siarkowych przez znalezienie nowych typów barwników, trwałych na chlorowanie. Nowe te barwniki, znajdujące się w handlu pod nazwą indokarbonów *SN* i *CL*, dają na włóknie bawełnianem piękną czerń i wytrzymują proces bielenia, co jest bardzo ważne dla fabrykacji artykułów koszulowych. Nadają się do farbowania przędzy i tkanin i stosowane są podług znanych metod farbowania barwnikami siarkowemi. Podczas farbowania czerń zostaje pogłębioną przez dodatek do kąpieli nekalu lub oleju monopolowego. *T. S.*

Własności i zastosowanie jedwabiu sztucznego octanowego. — **L. KIRBERGER.** — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 261. (1927).*

Jedwab sztuczny octanowy wyrabiany jest z bawełny odpadkowej, t. zw. linteru. Celulozę acetyluje się i otrzymuje ester octowy celulozy, rozpuszczalny w acetonie. Roztwór acetonowy przeciska się przez włośnice do pomieszczenia ciepłego, przyczem wskutek ulatniania się rozpuszczalnika nitki jedwabiu krzepną. Rozpuszczalnik regeneruje się i może być powtórnie użyty. Otrzymane bardzo cienkie włókno jest bardzo podobne do jedwabiu naturalnego pod względem chwytu, barwy i połysku. Ten gatunek jedwabiu sztucznego rozpuszcza się w acetonie i tem odróżnia się od innych jedwabiów sztucznych. Jego ciężar właściwy jest jeszcze mniejszy, niż jedwabiu naturalnego, wynosi 1,25. Jest to jego zaletą przed innemi gatunkami jedwabiu sztucznego, które są cięższe niż jedwab naturalny. Pozostałe gatunki jedwabiu sztucznego pęcznieją bardzo silnie w wodzie, natomiast jedwab octanowy pęcznieje mało i wskutek tego mniej traci na mocy w stanie wilgotnym. Moc w stanie wilgotnym wynosi około $^2/_3$ mocy w stanie suchym. Wskutek tego jedwab octanowy daje się bardzo dobrze prać, należy jednak naturalnie unikać mydła zbyt alkalicznego

i prać najwyżej przy temperaturze 70—80° *C*. Hygroskopijność jedwabiu octanowego jest zupełnie inna, niż hygroskopijność pozostałych trzech gatunków jedwabiu sztucznego i wynosi 3—4%. Jedwab octanowy w wysokim stopniu posiada własność izolacyjną względem ciepła i elektryczności. Przy gotowaniu z wodą powierzchnia włókna ulega zmianie. Jedwab traci połysk, a przy dłuższem gotowaniu osłabia się. Na tę właściwość należy uważać przy prasowaniu tkanin z jedwabiu octanowego. Do chemicznego czyszczenia tkanin z jedwabiu octanowego należy stosować benzynę i unikać takich środków, jak czterochlorek węgla i t. p. Jedwab octanowy zachowuje się odmiennie od pozostałych gatunków jedwabiu sztucznego podczas farbowania. Zwykłe barwniki dla wełny, bawełny i jedwabiu nie zabarwiają go. Wskutek tego zostały wynalezione nowe klasy barwników, mające powinowactwo do jedwabiu octanowego. Ta właśnie okoliczność pozwala wielostronnie stosować jedwab octanowy. Przez kombinowanie go z innemi włóknami osiągamy piękne efekty barwne. Np. w tkaninie z bawełny i jedwabiu octanowego farbujemy zwykłym barwnikiem na bawełnę tylko samą bawełnę, natomiast jedwab octanowy pozostaje zupełnie biały. Jeżeli zastosujemy dla tejże tkaniny niebieski barwnik na bawełnę i żółty barwnik dla jedwabiu octanowego w jednej kąpieli farbiarskiej, to otrzymamy efekt niebiesko-żółty. Z tego powodu jedwab octanowy znajduje bardzo szerokie zastosowanie przy zestawianiu tkanin mieszanych. Mamy już w handlu tkaniny mieszane nietylko z bawełny i jedwabiu octanowego, ale jedwab octanowy, mieszany również z wiskozowym, naturalnym, wełną i półwełną. *T. S.*

Odróżnianie włókien. — Dr. T. WAGNER, — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 246. (1927).*

Dla odróżnienia różnych gatunków włókien jedwabiu autor proponuje stosowanie preparatu, znajdującego się w handlu pod nazwą pikrokarminu. Składa się on z pikrynianu amonowego, karminu amonjakalnego, fosforanu amonowo-sodowego i sody. Preparat ten zabarwia jedwab naturalny i wełnę na żółto, jedwab octanowy na kanarkowo-żółto, inne gatunki jedwabiu sztucznego i bawełnę na różne odcienie różowe. *T. S.*

Badania nad czernią anilinową. — M. M. CZILIKIN, — *Textilber Wiss. Ind. u. Handel. 8, 265. (1927).*

Dodatek koloidów, np. gumy tragantowej, do czerni anilinowej zmniejsza znacznie stratę na anilinie podczas suszenia tkaniny. *T. S.*

Utrwalanie barwników kadziowych w drukarstwie. — K. REINKING i P. AUG. DRIESSEN, — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 269. (1927).*

Dla dobrego utrwalenia barwników kadziowych na włóknie bawełnianem należy mieć w parowniku ciągły, równomierny i obfity dopływ pary nasyconej, wolnej od powietrza. *T. S.*

Nowości w drukarstwie. — F. KÖSTER, — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel. 8, 273. (1927).*

Piękne efekty drukarskie można otrzymać na nowym typie maszyny drukarskiej, posiadającej dwa rodzaje walców drukarskich, rytowane wklęśle i wypukle. *T. S.*

Zastosowanie hydrosanu przy mydleniu drukowanej czerwieni alizarynowej. — M. APFELBAUM, — *Textilber. Wiss. Ind. u. Handel.* ***8,*** *274. (1927).*

Dodatek preparatu tłuszczowego hydrosanu przy mydleniu tkanin bawełnianych, drukowanych czerwienią alizarynową polepsza znacznie biel, dzięki czemu chlorowanie takich tkanin okazuje się zbędnem. *T. S.*

14. PRZEMYSŁ FARMACEUTYCZNY.

Rozkład skrobi przez biolazę. — H. PRINGSHEIM i E. SZAPIRO, — *Ber.* ***59,*** *996. (1926).*

Wspomniany ferment jest w roztworze wodnym bardzo trwały, również w roztworze alkalicznym. Dalszą osobliwością fermentu jest wielka trwałość w wysokiej temperaturze. Siła działania fermentu jest szczególnie znaczna przy wysokich temperaturach; przy 80° gel skrobi zamienia się ze znaczną szybkością na zol, taka zamiana udaje się momentalnie jeszcze przy 90—95°. Przy tych wysokich temperaturach tworzenie się cukru jest nieznaczne. Choć ferment nie rozszczepia maltozy na glukozę, to jednak przy niższej temperaturze, np. przy 37° tworzy się ze skrobi głównie glukoza obok innego cukru, prawdopodobnie β-glukozydo-maltozy.

T. S.

15. DIVERSA.

MARJA SĄGAJŁŁO.

NAJNOWSZE PRACE NAD STRUKTURĄ KAUCZUKU. [1]

Dzięki badaniom mikroskopowym Parka [2], Hausera [3] i Freundlicha i Hausera [4] nad lateksem zostało ustalone, że substancja kauczukowa istnieje w lateksie w postaci zawiesiny drobniutkich cząsteczek. Cząsteczki z liści i młodych pędów mają kształt kulek, cząsteczki zaś ze starszych części drzewa mają kształt gruszkowaty. Wraz z wiekiem zmieniają się również rozmiary cząsteczek. Kulki mają od 0,5 μ do 1,5 μ średnicy, starsze zaś o kształcie gruszkowatym — od 1,5 μ do 3 μ średnicy.

To samo potwierdziły prace Sebrella, Parka i Martina [5]. Obserwując proces koagulacji lateksu pod mikroskopem skonstatowali oni, że koagulacja następuje nie przez zlanie się poszczególnych cząsteczek, a tylko przez ich zlepianie się. Ustalono przytem, że to zlepianie się odbywa się przez koagulację warstewki ciał białkowych, która pokrywa każdą cząsteczkę kauczukową tak, że w surowym kauczuku istnieją w całości wszystkie poszczególne cząsteczki.

Kelly i Rowland [6] potwierdzili te obserwacje przez następujące doświadczenie: do 1% roztworu kauczuku „Pale Crepe" w benzolu, dodali alkoholu i wody i następnie oddestylowali benzol i alkohol. Otrzymali koloidalny roztwór o tej samej

---

1) J. Ind. Eng. Chem. **18,** 1146 (1926).
2) J. Ind. Eng. Chem. **17,** 152 (1925).
3) J. Ind. Rubber J. **68,** 19 i **68,** 725 (1924).
4) Kolloid-Z. Spec. Nr. Apr. 1 (1925).
5) J. Ind. Eng. Chem. **17,** 1173 (1925).
6) J. Ind. Eng. Chem. **18,** 1142 (1926).

strukturze, co lateks, mający ten sam punkt izoelektryczny. Kelly obliczył, że 0,03—0,04% zawartości azotu w kauczuku zupełnie wystarcza na utworzenie jednomolekularnej błonki białkowej na wszystkich cząsteczkach. Tem się tłumaczą nadzwyczajne trudności przy otrzymaniu czystego węglowodoru kauczuku, nie zawierającego śladów azotu. Najczystszy zawsze zawiera 0,06—0,09% azotu.

Co się tyczy budowy (fizycznej) samych cząsteczek lateksu, to Hauserowi udało się w zeszłym roku dokonać bardzo trudnego dzieła: rozciął on mianowicie taką cząsteczkę i przekonał się, że składa się ona z zewnętrznej twardej elastycznej otoczki i miękiej ciastowatej zawartości. Hauser pracuje od szeregu lat nad budową lateksu i, by móc obserwować poszczególne cząsteczki lateksu, zbudował specjalny przyrząd, który nazwał mikromanipulatorem. Ponieważ prace swoje prowadził na plantacjach kauczukowych, gdzie nie było elektryczności, musiał skonstruować specjalne urządzenia do oświetlania swoich ultramikroskopowych preparatów zapomocą promieni słonecznych.

Mikromanipulator polega na połączeniu potężnego mikroskopu z przyrządem, zaopatrzonym w długie nader cienkie igiełki szklane, któremi można posługiwać się dla poruszania poszczególnych cząsteczek. Zapomocą takiej igiełki Hauserowi udało się przekłuć niektóre cząsteczki, przyczem zawartość ich wylała się na zewnątrz.

Hauser wszystkie swoje doświadczenia kinematografował i tym sposobem otrzymał bardzo ciekawe zdjęcia, na których kolejno widać: ruch Browna cząsteczek lateksu, odskakiwanie niektórych cząsteczek od końca igły, co dowodzi istnienia twardej elastycznej otoczki, i wreszcie moment przechodzenia igły przez cząsteczkę.

JAN PROT.

PRZEGLĄD LITERATURY, DOTYCZĄCEJ MATERJAŁÓW WYBUCHOWYCH ZA ROK 1926.

(Ciąg dalszy).

Najciekawszą pracą, ogłoszoną w roku 1926, w jedynym fachowym miesięczniku niemieckim, traktującym o materjałach wybuchowych „Zeitschrift für das gesamte Schiess- u. Sprengstoffwesen“, — jest praca Lothara Woehlera p. t. „Nowa i bezpośrednia metoda badania zapalników inicjujących, (spłonek)“. Pracę tę zaczął drukować Woehler w r. 1925; ciąg dalszy jej ukazuje się w pięciu numerach rocznika 1926. Znaczenie pracy polega na tem, że dotychczas nie posiadaliśmy metody, pozwalającej na bezpośrednie porównywanie zdolności inicjowania spłonek; wszystkie dotychczasowe metody umożliwiały porównywanie tylko siły kruszącej spłonek, przyczem zakładano, że siła krusząca spłonki jest funkcją jej zdolności inicjowania. Tymczasem okazało się, że założenie to jest niezupełnie słuszne; że coprawda obie te własności (siła krusząca i zdolność inicjowania) występują zwykle u danego inicjatora jednocześnie, ale nie zawsze; i właśnie praca Woehlera jest udaną próbą bezpośredniego mierzenia zdolności inicjującej materjału wybuchowego, bez względu na jego siłę kruszącą. Dotychczasowe metody mierzenia, względnie porównania działania spłonek były następujące: 1. zapomocą wybrzuszenia w małym ołowianym bloku Trauzla; 2. przez oznaczenie siły przebicia płytki ołowianej określonej grubości przez wolno stojącą spłonkę; 3. przez badanie rozdrobnienia piasku o określonej wielkości ziaren wskutek wybuchu; 4. przez określenie kąta wygięcia żelaznego gwoździa po detonacji spłonki, przywiązanej do gwoździa; 5. przez obserwowanie działania influencyjnego spłonki na oddalony od niej nabój materjału wybuchowego. Wszystkie powyższe metody pozwalają na porównywanie siły kruszącej spłonek, lecz

każda z nich ma swe ujemne strony, wobec czego wyniki doświadczeń są problematyczne. Co się tyczy ogólnie używanej dziś metody wybrzuszenia w bloku Trauzla, to wybrzuszenie to rośnie coprawda ze zwiększeniem ładunku piorunianu rtęci w spłonce, ale nieproporcjonalnie. Przy jednakowej ilości piorunianiu w spłonce, lecz przy większej gęstości ładowniczej, która powinnaby powodować większą siłę kruszącą, wybrzuszenie może nawet zmiejszyć się (Z. ges. Schiess- u. Spregstoffw. **2**, 245 (1907). Pozatem silniejsze sprasowywanie określonych materjałów wybuchowych, zawartych w spłonce, zwiększanie przez to ich szybkości detonacji, a więc i zdolności inicjowania, nie ma wybitnego wpływu na zwiększanie się wybrzuszenia, wskutek czego metoda ta nie nadaje się do badania spłonek, zawierających materjały wybuchowe o rozmaitym składzie. Nakoniec, przy odlewaniu bloków ołowianych, nigdy nie można być pewnym, że odlew jest zupełnie jednolity; tworzą się często wewnątrz bloku małe kanaliki, do których przy mierzeniu wybrzuszeń wlewa się woda; o ile ma to mniejsze znaczenie przy używaniu wielkich bloków Trauzla (służących do mierzenia siły kruszącej materjałów wybuchowych, a nie spłonek), to przy małych blokach — doświadczenia mogą dać zupełnie fałszywe wyniki. Porównywanie zdolności inicjowania spłonek zapomocą ich siły przebicia płytki ołowianej jest najbardziej rozpowszechnioną i obecnie w przemyśle metodą. Sposób ten polega na tem, że na płytce ołowianej stawia się spłonkę, którą doprowadza się do detonacji zapomocą lontu. Po detonacji w płytce tworzy się otwór, którego głębokość zależy od siły przebicia spłonki, oraz linje odśrodkowo oddalające się od środka płytki i pochodzące od wyżłobień, które powodują rozlatujące się odłamki łuski spłonki. Uważano, że im otwór w płytce ołowianej jest większy i głębszy, tem działanie spłonki jest lepsze. Oczywiście, siła przebicia nie jest wyrazem siły kruszącej całej spłonki, lecz tylko składników, przylegających do dna; siła przebicia rośnie ze zwiększeniem ilości materjału wybuchowego w spłonce, ale wcale nie proporcjonalnie, i rośnie tem mniej, im spłonka jest wyższa, im piorunian rtęci jest dalej od dna spłonki i im mniejsza jest początkowa szybkość detonacji ładunku spłonki. Dlatego postarano się ze względów handlowych sztucznie zwiększyć ilość materjałów wybuchowych przy dnie spłonki, bądź przez tworzenie możliwie szerokiego i wysokiego wgłębienia w dnie spłonki, (tak, jak np. w większych butelkach do piwa) po wprasowaniu materjałów wybuchowych do spłonki, dzięki czemu zwiększa się gęstość, a więc i ilość materjałów wybuchowych, przylegających do dna (patent niemiecki Schultzego nr. 355729, 1919 r.), bądź też przez dawanie na wierzch materjałów wybuchowych w spłonce grubszej płytki zakrywającej (czapeczki), przez co można skierować działanie materjałów wybuchowych, zawartych w spłonce bardziej wdół. Starano się również produkować spłonki zupełnie bez dna i z dnem dziurkowanem. Próbowano zwiększyć grubość bocznej ścianki spłonki, zmniejszając jednocześnie grubość dna. Zapomocą tych i podobnych metod zwiększono nadzwyczajnie działanie przebijające spłonki, które to działanie jednak nie odpowiadało wcale zdolności inicjowania spłonki, ponieważ składniki przylegające do dna, stanowią tylko pewną część całkowitego działania spłonki i działanie spłonek takich ma mało wspólnego z działaniem inicjującem, można je porównać raczej z czynnością świdra. Dlatego to metoda porównywania zdolności inicjowania spłonek zapomocą przebicia płytki ołowianej zawodzi, o ile porównamy działanie spłonek, pochodzących z różnych fabryk, t. zn. o ile zarówno zawartość materjałów wybuchowych w spłonce, jak i zewnętrzny kształt łuski jest różny. Przez stosowanie metody tej, przemysł został skierowany na manowce, gdyż zamiast starać się o polepszenie działania inicjującego całkowitej spłonki, dąży on zapomocą forteli do pozornego tylko zwiększenia siły kruszącej, o której wnioskuje na podstawie metody płytki ołowianej. —

Metoda z piaskiem polega na tem, że piasek o określonej wielkości ziaren i spłonkę zamyka się w stalowym cylindrze i po detonacji oznacza się przez ważenie procent piasku, który został rozdrobniony wskutek siły kruszącej materjałów, zawartych w spłonce. Metoda ma tę wadę, że gęstość ładownicza materjałów wybuchowych w spłonce, która jest, jak wiadomo, bardzo ważnym czynnikiem zdolności inicjowania spłonki, nie wywiera wpływu na rozdrobnienie piasku; metoda ta jest pozatem też kłopotliwa ze względu na dokładne gatunkowanie piasku, ważenie i t. d. Działanie influencyjne spłonki, polegające na mierzeniu odległości detonacyjnej spłonki od detonującego z nią razem naboju materjału wybuchowego, przyjętego za wzorcowy, zależy od umieszczenia spłonki względem naboju i daje wyniki bardzo niedokładne. — Porównywanie siły kruszącej, zapomocą amerykańskiej metody gwoździa, wykonywa się w ten sposób, że do środka gwoździa, określonej grubości i długości, pozbawionego główki, przywiązuje się spłonkę i po detonacji mierzy się kąt, o jaki wygiął się gwóźdź; wielkość tego kąta ma być miarą siły kruszącej spłonki. Ponieważ różnice do 20%, nawet u dobrych eksperymentatorów, zdarzają się nierzadko, ponieważ mają tu wielki wpływ substancje, z których są sporządzone łuski spłonki (miedź, mosiądz, glin), oraz jednolitość materjału gwoździ, jego własności chemiczne i fizyczne, to metoda ta nie może być dokładna i ma tylko ograniczone zastosowanie. — Bezpośrednia metoda Woehlera, mierzenia zdolności inicjowania spłonek, polega na następującem rozumowaniu: O ile badana spłonka będzie detonowała, będąc otoczoną określonym materjałem wybuchowym, który będziemy stopniowo flegmatyzowali, to zn. stopniowo robili coraz mniej czułym, to dojdziemy ostatecznie do takiego materjału, który będąc inicjowany zapomocą tej samej spłonki, już wybuchać nie będzie. Największa ilość środka flegmatyzującego, który jeszcze dozwala na zupełną detonację obranego materjału wybuchowego, będzie liczbą, charakteryzującą zdolność inicjonowania spłonki. Jako określony materjał wybuchowy, obrał Woehler czysty trójnitrotoluol odpowiednio przekrystalizowany, o kryształach dokładnie oznaczonej wielkości; jako środek flegmatyzujący — olej parafinowy również dokładnie określony. Następnie przygotowuje sobie Woehler szereg mieszanin trójnitrotoluolu z olejem parafinowym, które różnią się od siebie o 0,25% zawartości oleju parafinowego. Sposób wykonania doświadczenia jest następujący: 2 *g* mieszaniny trójnitrotoluolu o olejem parafinowym wprasowuje pod ciśnieniem 100 kg/cm^2 do szerokiej łuski miedzianej; do otworu, który powstał we środku mieszaniny przez przejście stempla prasy, wsuwa badaną spłonkę w ten sposób, aby górna powierzchnia materjału wybuchowego spłonki i mieszaniny trójnitrotoluolu z olejem parafinowym w łusce zewnętrznej znajdowały się na jednym poziomie. Zewnętrzną łuskę stawia Woehler na płytce ołowianej i po wybuchu oznacza przez ważenie ubytek ołowiu. Powtarzając doświadczenie to w określonej temperaturze z mieszaninami trójnitrotoluolu z olejem parafinowym o stale zwiększającej się ilości oleju, dochodzi do takiej mieszaniny, która, będąc inicjowaną badaną spłonką, nie przebije już płytki ołowianej; wówczas największa ilość oleju parafinowego, która jeszcze pozwala na przebicie płytki ołowianej, stanowi liczbę, charakteryzującą zdolność inicjowania badanej spłonki. Woehler przeprowadził badania swe z wieloma tysiącami spłonek, różniących się zawartym materjałem wybuchowym, materjałem, z którego łuski spłonek były sporządzone i kształtem łusek. Doszedł on do bardzo ciekawych wniosków, które doniosłością swą w zupełności wynagradzają trudy, poniesione przez uczonego. Przedewszystkiem dowiódł on, że spłonki, których dno posiada wgłębienie i jest bądź przedziurawione, bądź też nieprzedziurawione, badane w dość szerokiej łusce zewnętrznej, nie posiadają większej zdolności inicjowania, niż spłonki o dnie płaskim, a nawet spłonki, o dnie przedziurawionem, posiadają mniejszą

zdolność inicjowania. Spłonki, do których materjał wybuchowy został wprasowany pod większem ciśnieniem, wynoszącem 250—2000 kg/cm^2 (spłonki „Briska"), mają większą zdolność inicjowania, niż spłonki normalne. To zwiększenie zdolności inicjowania jest szczególnie wybitne, o ile substancjami prasowanemi są tetryl i nitropentaerytryt, mniej wybitne, o ile spłonkę wypełnia trójnitrotoluol. Materjał, z którego jest sporządzona łuska spłonki, nie ma wielkiego znaczenia; chociaż więc spłonki, zawierające azotek ołowiu w łusce glinowej, odznaczają się mniejszą siłą przebicia, mierzoną na płytce ołowianej, niż spłonki o tej samej ilości piorunianu rtęci w łusce miedzianej, to jednak zdolność inicjowania obu takich spłonek jest prawie jednakowa. Glin jest materjałem mechanicznie słabszym niż miedź, i dlatego łuska glinowa, zawierająca piorunian, zostaje rozerwana szybciej, zanim jeszcze piorunian rtęci, wskutek swej małej początkowej szybkości detonacji, rozwinie swe całkowite działanie. Jak wiadomo, całkowity ładunek spłonki składa się z dwóch części: ładunku górnego (licząc dno łuski za dół), t. zw. pierwszorzędnego (piorunian rtęci, azotek ołowiu), który zostaje zapalony przez iskrę lontu lub prądu elektrycznego; posiada on wielką szybkość detonacji, którą przenosi na ładunek dolny, t. zw. drugorzędny, (trotyl, tetryl, nitropentaerytryt), który, będąc w znacznie większej ilości, inicjuje już nabój materjału wybuchowego. Otóż Woehler badał wpływ ładunku pierwszorzędnego, na zdolność inicjowania ładunku drugorzędnego i doszedł do następujących wniosków: Piorunian rtęci inicjuje trotyl taksamo jak tetryl; inicjuje on małe ilości (do 0,6 *g*) trotylu taksamo jak azotek ołowiu, większe zaś ilości trotylu (0,8 *g*) inicjuje słabiej, niż azotek ołowiu; jeszcze słabiej inicjuje on tetryl i nitropentaerytryt, które, pod wpływem względnie małych ilości azotku ołowiu, wykazują bez porównania większą zdolność inicjowania, niż pod wpływem piorunianu rtęci. Zdolność inicjowania ładunku drugorzędnego rośnie wraz ze zwiększeniem ładunku pierwszorzędnego do pewnego maksymum. Przy porównywaniu zdolności inicjowania dwóch najbardziej rozpowszechnionych w przemyśle typów spłonek nr. 8: a) ładunek pierwszorzędny — 0,5 *g* krystalicznego piorunianu, ładunek drugorzędny — 0,9 *g* trójnitrololuolu w łusce miedzianej i b) ładunek pierwszorzędny — 0,3 *g* azotku ołowiu, ładunek drugorzędny — 0,85 *g* tetrylu w łusce glinowej, — okazało się, że zdolność inicjowania drugiego typu jest znacznie większa, niż pierwszego. Opisana powyżej metoda bezpośredniego badania spłonek jest bardzo piękna, daje dobre wyniki i można ją zastosować nawet jako metodę laboratoryjną. Wymaga jednak wielkiej dokładności przy sporządzaniu mieszanin trójnitrotoluolu i oleju parafinowego; mieszaniny te trzymają się bez zmiany, jak twierdzi Woehler, przez czas dłuższy, ale psują się w lecie, wskutek czego trzeba używać zamiast trójnitrotoluolu innej substancji. Sporządzanie mieszanin takich jest bardzo kłopotliwe, i dlatego jest mało prawdopodobne, aby metoda ta przyjęła się w przemyśle, który wymaga sposobów choćby mniej dokładnych, ale szybszych i prostszych; zwłaszcza w polskim przemyśle metody tej, o ile mi wiadomo, dotychczas nie stosowano.

Drugą ciekawą pracą, ciągnącą się przez 6 numerów miesięcznika, jest artykuł „O nowej kategorji inicjatorów, będących solami sprzężonemi amonjaku i hydrazyny z chloranami i nadchloranami dwuwartościowych metali ciężkich" dr. W. Friedericha i P. Vervoosta. Autorzy badali następujące sole:

$Cu(ClO_3)_2 \cdot 4NH_3$	$Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3$	$Cu(ClO_3)_2 \cdot N_2H_4$
$Cd(ClO_3)_2 \cdot 4NH_3$	—	$Cd(ClO_3)_2 \cdot 2N_2H_4$
$Cd(ClO_3)_2 \cdot 6NH_3$	$Cd(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$	—
$Ni(ClO_3)_2 \cdot 6NH_3$	$Ni(ClO_4)_2 \cdot 6NH_3$	$Ni(ClO_3)_2 \cdot 3N_2H_4$
$Zn(ClO_3)_2 \cdot 4NH_3$	$Zn(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3$	—
—	$Co(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3$	$Zn(ClO_3)_2 \cdot N_2H_4$
—	—	$Co(ClO_3)_2 \cdot N_2H_4$

$Cu\ (ClO_4)_2 \,.\, N_2H_4$
$Cd\ (ClO_4)_2 \,.\, N_2H_4$
$Cd\ (ClO_4)_2\ Cd\ (OH)_2 \,.\, 3\,N_2H_4\ 2\,H_2O$
$Ni\ (ClO_4)_2 \,.\, N_2H_4$
$Ni\ (ClO_4)_2\ Ni\ ClO_2\ (OH) \,.\, 5\,N_2H_4\ 3\,H_2O$
$Zn\ (ClO_4)_2 \,.\, N_2H_4$
$Co\ (ClO_4)_2 \,.\, N_2H_4$

Doświadczenia, robione w celu ustalenia, czy powyższe substancje mogą mieć zastosowanie jako inicjatory — dały wyniki ujemne. Okazało się, że zespolone sole amonjaku z chloranami i nadchloranami dwuwartościowych metali ciężkich, są czułemi materjałami wybuchowemi; jedynie sól $Cu\ (ClO_3)_2 \,.\, 4\,NH_3$ zachowuje się jak inicjator. Pod względem energetycznym i szybkości detonacji, sole te stoją w pośrodku między inicjatorami (rtęcią piorunującą i azotkiem ołowiu) i nitrozwiązkami (trójnitroanizolem, trójnitrotoluolem, trójnitrometylonitraminą). Sole sprzężone amonjaku z chloranami są znacznie bardziej czułe, niż z nadchloranami. Wogóle sole sprzężone amonjaku są w praktyce nie do użycia, ponieważ tracą szybko w powietrzu amonjak, a w wilgotnem powietrzu rozpadają się wskutek hydrolizy. Sole sprzężone hydrazyny z chloranami dwuwartościowych metali ciężkich — są bardzo czułemi inicjatorami; ich początkowa szybkość detonacji i siła krusząca są większe, niż u rtęci piorunującej i azotku ołowiu; są one bardzo niebezpieczne w użyciu, ponieważ ich temperatura wybuchu jest stosunkowo bardzo niska, i detonują one silnie za lekkiem potarciem i uderzeniem. Są one następnie bardzo nietrwałe, gdyż hydrazyna odtlenia kwas chlorowy, przyczem sole rozpadają się, wydzielając obficie gazy. Sole sprzężone hydrazyny z nadchloranami — występują w wielu wypadkach w postaci soli zasadowych i są mniej czułe niż poprzednie (t. j. z chloranami); są one również czułemi inicjatorami, hydrazyna jednak nie odtlenia w nich kwasu nadchlorowego.

Problem stworzenia dobrych spłonek, mających wielką zdolność inicjowania i odpornych na działanie wilgoci powietrza kopalnianego, jest bardzo aktualny. To też w różnych czasopismach, zwłaszcza niemieckich, poświęca się temu zagadnieniu dużo miejsca. Nie należy się temu dziwić, ponieważ roboty strzelnicze są nawet i dzisiaj kosztowne i wskutek tego zależy, aby całkowita ilość zastosowanego materjału wybuchowego była wykorzystana i wykonała jaknajwiększą pracę. — Przegląd używanych obecnie w Niemczech spłonek i historję rozwoju ich fabrykacji znajdujemy w ciekawym artykule Stettlachera p. t. „Niemieckie spłonki działające natychmiast i na czas“. Autor opowiada, jak to pierwsze spłonki, zawierające proch, zostały skonstruowane w 1864 r. przez Nobla; jak później napełniano małe zamknięte rurki miedziane czystą rtęcią piorunującą, która jednak nadgryzała miedziane ścianki łuski i wskutek tego psuła się, a pozatem działanie jej nie było dość silne, ponieważ często rozkład był niezupełny i dawał zbyt mało ciepła. Następnie dodawano do rtęci piorunującej 15—20% chloranu potasu, a potem dolną warstwę zastępowano kwasem pikrynowym, trójnitrotoluolem. W ten sposób powstały ładunki pierwszorzędne i drugorzędne. Po odkryciu kwasu azotowodorowego i soli tego kwasu, azotków, starano się zastosować je do spłonek zamiast rtęci piorunującej. Najlepszym do tego celu okazał się azotek ołowiu, który ma dużo zalet. Jest mało czuły na tarcie i uderzenie oraz na długotrwałe ogrzewanie, bardzo wytrzymały na wielkie ciśnienia i działanie wilgoci, posiada znacznie większą siłę kruszącą niż rtęć piorunująca, nie jest trujący; ma jednak tę wadę, że jest mniej zapalny niż rtęć piorunująca. Wadę tę można łatwo usunąć przez mieszanie go z trójnitrorezorcynianem ołowiu w stosunku 4:6. Ponieważ azotek ołowiu działa na miedź, to łuski spłonek

muszą być sporządzone z glinu. Ładunkiem drugorzędnym spłonki azotkowej jest tetryl, czyli trójnitrofenylometylonitramina. Pierwszorzędny ładunek zostaje wprasowany do łuski pod ciśnieniem 200 kg/cm^2, drugorzędny zaś 250—300 kg/cm^2. W ostatnich czasach sporządza się w Niemczech znacznie silniejsze spłonki t. zw. „Briska“, które różnią się od poprzednich tem, że pierwszorzędny ładunek zostaje do nich wprasowany pod ciśnieniem 400—500 kg/cm^2, drugorzędny zaś 2000 kg/cm^2. Są to spłonki, które obok małej objętości posiadają największą zdolność inicjowania ze wszystkich znanych dotychczas produktów. Nowością w Niemczech jest wprowadzenie elektrycznych spłonek, działających na czas, w których nad ładunkiem znajduje się materjał, zapalający się łatwo prądem elektrycznym i spalający się stosunkowo powoli. W ten sposób, obsadzając jednocześnie 12 otworów wiertniczych, można wywołać strzały co 0,5—1,0 sekundę. Podobno tego rodzaju spłonki przyjmują się szybko w kopalniach niemieckich. — Naukowe badania nad substancjami, stanowiącemi zawartość spłonek, ogłosił prof. Kast i jego uczniowie (dr. Haid, dr. Metz, dr. Selle). Dowiedli oni przedewszystkiem, że zdolność inicjowania rtęci piorunującej — zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia, pod którem substancja ta zostaje wprasowana do łuski. Górną granicą tych ciśnień było 1500 kg/cm^2; w porównaniu jednak z azotkiem ołowiu, wprasowanym pod ciśnieniem 2000—5000 kg/cm^2, rtęć piorunująca jest gorszym inicjatorem. Dalsze badania stwierdziły, że zdolność inicjowania zależy od materjału, z którego sporządzono łuskę. W łusce z glinu substancje inicjują lepiej, niż w łuskach miedzianych; im łuska miedziana jest cieńsza, tem własność inicjowania spłonki jest wybitniejsza. Porównywując spłonki, zawierające czystą rtęć piorunującą, ze spłonkami zawierającemi pod rtęcią piorunującą chloran potasu, stwierdzono, że siła krusząca w obu wypadkach jest prawie jednakowa. Lepsze działanie spłonki o podwójnym ładunku jest prawdopodobnie spowodowane tem, że zdolność zapalająca, a więc i początkowa szybkość rozkładu, są w tej spłonce większe. Jak wiadomo, spłonki, zawierające rtęć piorunującą i chloran potasu są o wiele bardziej wrażliwe na wilgoć, niż spłonki z azotkiem. Stwierdzono jednak, że zarówno rtęć piorunująca jak i chloran potasu nie są substancjami hygroskopijnemi. Przeprowadzano jeszcze szereg doświadczeń, aby dowiedzieć się, czy zanieczyszczenia rtęci piorunującej (kalomel i szczawian rtęciowy) nie odtleniają pod wpływem wilgoci chloranu potasu; doświadczenia te dały wyniki ujemne, jednakże stwierdzono, że odtlenienie następuje zarówno na zimno jak i na gorąco przy zetknięciu się czystej rtęci piorunującej oraz zanieczyszczonej kalomelem z chloranem potasu; wówczas część rtęci piorunującej rozkłada się, tworząc tlenek rtęci; chemicznie proces ten nie został jeszcze zbadany.

Przemysł prywatny materjałów wybuchowych jest podczas pokoju ściśle związany z górnictwem, to też czasopisma, poświęcone zagadnieniom, dotyczącym materjałów wybuchowych, traktują bardzo szeroko zastosowanie ich w kopalniach węgla i kruszców, w kamieniołomach i t. d. oraz przedstawiają wypadki, które zdarzyły się, lub mogą się zdarzyć przy strzelaniu. Jednym z takich ciekawych tematów jest zwalczanie wybuchów pyłu węglowego zapomocą pyłu kamiennego. Wybuchy pyłu węglowego zdarzają się z tego powodu, że pył, będąc ogrzany, wydziela zawarte w nim składniki lotne, które po żmieszaniu się z powietrzem, tworzą wybuchowe mieszaniny gazowe. Im pył węglowy jest bardziej miałki i im więcej zawiera gazów, tem jest niebezpieczniejszy. Na skutek podwyższonej temperatury w kopalni i pod wpływem powietrza, wdmuchiwanego do głębi, pył węglowy szybko schnie, zostaje przenoszony przez prądy powietrza i osadza się w warstwie rozmaitej grubości we wszystkich chodnikach. Najbardziej niebezpieczny jest pył węgla tłustego; mniej niebezpieczny pył, tworzy węgiel chudy, gazowy i gazopłomienny. Główne niebez-

pieczeństwo wybuchu pyłu gazowego polega na tem, że wybuch nie ogranicza się do rejonu, w którym powstał, lecz przenosi się na wielkie odległości z dużą szybkością. Im dalej od punktu wyjścia, tem wybuch staje się mocniejszy, ponieważ tem większe powstają tumany kurzu, które zasilają płomień. Dla zwalczania wybuchów pyłu węglowego, proponowano rozmaite metody. Pierwsza metoda polega na tem, że do otworu wiertniczego przed strzałem wpompowywano pod ciśnieniem wodę (Stosstraenkungsverfahren) i w ten sposób obniżano zarówno temperaturę gazów powybuchowych, jak też pyłu tworzącego się przy strzale. Metoda ta jednak nie przyjęła się w górnictwie jako nieekonomiczna. Druga metoda polega na systematycznem polewaniu chodników, ganków, w których się strzela, i sztolni wodą (Berieselung). Całą kopalnię zaopatruje się w rozgałęzione przewody wodne, zapomocą których utrzymuje się pył węglowy stale w stanie wilgotnym. Na skutek tego pył węglowy nie wysycha, nie przenosi się z jednego miejsca na drugie i nie zasila tak łatwo wybuchu pyłu węglowego, któryby ewentualnie powstał. Metoda przyjęła się ogólnie i jest w użyciu w wielu kopalniach. Trzecią jest metoda zwalczania wybuchu zapomocą pyłu kamiennego (Gesteinsstaubverfahren). Metoda ta polega w zasadzie na tem, że miałki pył kamienny, o szczególnych własnościach, pomieszany z tumanem pyłu węglowego, obniża tak znacznie temperaturę płomienia wybuchu, że może go nawet w pewnych warunkach zagasić. Niemiecka policja górnicza zażądała, aby metoda ta była wprowadzona we wszystkich kopalniach, posiadających węgiel niebezpieczny (t. j. taki, który zawiera więcej niż 12% wagowych substancyj lotnych). W myśl tych przepisów, wszystkie chodniki dojazdowe, wyciągowe i posiadające przewody powietrzne, mają być stale pokryte warstwą pyłu kamiennego odpowiedniej grubości. Pokrywanie pyłem kamiennym następuje tu ręcznie. Prócz tego w punktach węzłowych kopalni, oddzielających pewne jej części, muszą być urządzone „zapory“. Są to masy pyłu kamiennego, umieszczone u stropu chodnika w ten sposób, aby w razie wybuchu, pył kamienny został automatycznie (działaniem fali wybuchu) wysypany na chodnik. Oczywiście, pył kamienny musi być możliwie suchy i bardzo miałki. Masy pyłu kamiennego są bardzo wielkie i wynoszą w zaporach głównych 400 *kg* na 1 m^2 przekroju chodnika, w zaporach pomocniczych — 80 *kg* na 1 m^2 przekroju. Bardzo dokładne doświadczenia wykazały, że metoda powyższa jest najlepsza ze stosowanych dotychczas i najmniej kosztowna. — W ostatnich czasach zaproponowano, aby zamiast przybitki z gliny używać przybitki z pyłu kamiennego. Patent Kruskopfa polega na tem, że po wepchnięciu do otworu wiertniczego materjału wybuchowego, zaopatrzonego w spłonkę, wsuwa się wąż papierowy, wypełniony pyłem kamiennym, a prócz tego przymocowuje się na zewnątrz otworu torebkę też z pyłem kamiennym. Podczas strzału gazy powybuchowe ściskają pył kamienny, tworząc t. zw. przestrzeń pustą, dzięki czemu energja gazów zostaje lepiej wykorzystana; gazy te mieszają się z pyłem kamiennym, na skutek czego temperatura ich znacznie zmniejsza się. — Ta sama zasada jest zastosowana w patencie Herdemertena z tą różnicą, że pył kamienny zostaje tu wciśnięty do otworu wiertniczego zapomocą ścieśnionego powietrza, jest więc silniej ubity i nie zostaje ściśnięty przez gazy powybuchowe. Jeżeli dość szeroko opisałem w sprawozdaniu niniejszem sprawę zwalczania wybuchów pyłu węglowego, to postąpiłem tak dlatego, że zagadnienie to jest bardzo szczegółowo i szeroko traktowane przez pisma górnicze zachodnio-europejskie i amerykańskie; zwłaszcza zwalczanie wybuchów zapomocą pyłu kamiennego zaprząta wielu specjalistów. Największe postępy pod tym względem poczyniły, o ile mi wiadomo, Ameryka i Belgja; należy przypuszczać, że i w naszych kopalniach zwalczanie wybuchów pyłu węglowego zapomocą pyłu kamiennego będzie wprowadzone w większych niż dotychczas rozmiarach. Dla zwal-

czania bezbarwnych i bezwonnych gazów kopalnianych, znacznie niebezpieczniejszych od pyłu węglowego, niema innego środka jak ich rozcieńczanie i usuwanie zapomocą wentylatorów. Obecnie używa się wielkich ssących wentylatorów, których sprawność dochodzi do 12000 m^3/min. Zapomocą opracowanego planu dla całej kopalni — każdy punkt jej, w którym wykonywa się pracę, jest zaopatrzony w dostatecznej ilości w świeże powietrze. Plan ten zatwierdza odpowiedni urząd górniczy, który określa najmniejszą ilość świeżego powietrza, które ma być dostarczone do danego miejsca w kopalni. Wydzielanie się gazów kopalnianych jest różne, zależnie od pochodzenia i właściwości pokładów, oraz rodzaju wykonywanych robót. W normalnych warunkach gazy kopalniane występują tylko rzadko w takich ilościach, aby mogły spowodować niebezpieczeństwo wybuchu. Wydobywające się z masy węglowej gazy zostają rozcieńczane i porywane przez prądy powietrza, których szybkość jest uregulowana; wskutek tego gazowe mieszaniny wybuchowe mogą tworzyć się tylko w wyjątkowych wypadkach. Najbardziej niebezpieczne są mieszaniny powietrza z 5—14% metanu. Największą ilość ciepła wywiązuje mieszanina, zawierająca 9,5% metanu. Czasem tylko zdarza się, że w pewnem miejscu kopalni następuje nagły wypływ wielkich mas gazów, będących pod dużem ciśnieniem; takie nagłe skupienie wielkich mas gazów jest bardzo niebezpieczne. Strzelanie w kopalni stanowi również źródło niebezpieczeństw, nie jest ono jednak tak wielkie, jak często przedstawiają. W kopalniach, zawierających gazy, wolno strzelać tylko materjałami wybuchowemi „bezpiecznemi“. Są to takie materjały wybuchowe, które przy eksplozji nie zapalają pyłu węglowego i gazów kopalnianych. Próby stwierdzające, czy dany materjał jest bezpieczny czy nie, wykonywa się w sztolniach doświadczalnych. Są to wielkie rury żelazne o średnicy 1,5—3 *m* i długości 25—50 *m*, imitujące ganek kopalniany, w którym wytwarza się sztucznie wybuchową mieszaninę gazową, względnie rozsiewa się bardzo miałki pył węglowy. Do moździerza, znajdującego się w początku sztolni, ładuje się bez przybitki badany materjał wybuchowy i przy strzale sprawdza się, czy materjał zapalił mieszaninę gazów, czy nie. Wytwarzając w ten sposób sztucznie niebezpieczniejsze warunki (które w kopalni prawie nigdy zajść nie mogą), ma się rękojmię, że badany materjał wybuchowy nie wywoła wybuchu. Zresztą wybuchy spowodowane strzelaniem w kopalni — są stosunkowo rzadkie; według statystyki na 15 miljonów strzałów wypada jeden wybuch, pociągający za sobą ofiary w ludziach. W częściach kopalni, w których podejrzewa się obecność gazów, należy zważać szczególnie na sygnały lamp bezpieczeństwa, oraz dokładnie trzymać się przepisów. Lampa bezpieczeństwa jest głównem źródłem wybuchów gazów kopalnianych; 75% wybuchów jest spowodowanych przez otwieranie lamp bezpieczeństwa w miejscach, gdzie jest to wzbronione. O ile ogólnie rozpowszechniona benzynowa lampa bezpieczeństwa stanowi pod wieloma względami idealne oświetlenie kopalni i praktyczny przyrząd, wykazujący obecność metanu, to jednak ujemną stroną jej — jest możność otwierania przez każdego. Starają się zaradzić tej wadzie przez wprowadzenie elektrycznych lamp akumulatorowych; chociaż lampa taka nie może zapalić gazów kopalnianych, to nie wykazuje ona obecności metanu. Obecnie dążą do udoskonalenia elektrycznej lampy bezpieczeństwa przez zaopatrzenie jej w możliwie prosty przyrząd do wykazywania obecności metanu. — Dotychczas nie zdołano skonstruować lampy, odpowiadającej wszystkim wymaganiom, jakkolwiek już 100 lat trwają wysiłki w tym kierunku. Czy zostanie ogólnie wprowadzona lampa prof. Fleissnera, która wykazuje obecność już 2% metanu i jest zbudowana na zasadzie t. zw. śpiewającego płomienia, t. j. piszczałki, która, zależnie od procentowej zawartośct metanu, wydobywa ze siebie rozmaite tony — nie da się przewidzieć. — W wielu pismach fachowych można znaleźć artykuły, w których autorzy starają się wykazać

zależność między wybuchami w kopalniach i stanem barometrycznym, zjawiskami kosmicznemi, burzami magnetycznemi, trzęsieniami ziemi, plamami słonecznemi i t. d. Chociaż wiadomo, że ze spadkiem stanu barometrycznego wywiązują się z pokładów większe ilości gazów w kopalniach, to jednak nie dowiedziono statystycznie, że między niskiemi stanami barometru, a ilością wybuchów gazów w kopalniach istnieje jakakolwiek zależność. — Poza wybuchami gazów kopalnianych i pyłu węglowego, niebezpieczny dla górnika jest i tlenek węgla. Gaz ten może znajdować się w atmosferze kopalni jako pozostałość po wybuchach, może występować wskutek wydobywania się go ze szczelin w węglu, oraz może być zawarty w gazach powybuchowych, powstających po strzelaniu materjałami wybuchowemi. Ponieważ tlenek węgla działa zabójczo już w ilości 0,2%, starano się wypracować metody wykrywania go w tak małej ilości; metody szybkie i pewne. — Przy badaniu w sztolniach doświadczalnych nowych materjałów wybuchowych, które mają być dopuszczone do użycia w kopalniach, bada się zawsze gazy powybuchowe na zawartość *CO*. W numerze 25 „Glückauf" prof. Kast i dr. Selle podali metody badania gazów na zawartość tlenku węgla oraz krytykę tych metod. Omówiono tu oznaczenie *CO* przez 1. zmniejszenie objętości gazów wskutek spalenia *CO* tlenem powietrza; 2. odtlenienie chlorku palladawego metodą Boettchera; 3. odtlenienie pięciotlenku jodu metodą Dittego; 4. odtlenienie azotanu srebra w roztworze amonjakalnym metodą Berthelota; 5. zwiększenie oporu pręta platynowego przy przepuszczaniu obok niego prądu powietrza, zawierającego tlenek węgla. Według zdania autorów najdokładniejsze wyniki daje metoda Berthelota, zwłaszcza o ile zmodyfikowano ją, dodając do amonjakalnego roztworu azotanu srebra ługu sodowego. — Bardzo ciekawy artykuł ogłosił dr. Metz p. t.: „Badania stałości nitrocelulozy i prochów bezdymnych zapomocą pomiaru jonów wodoru metodą Nic. L. Hansena". Jak wiadomo, nitroceluloza i prochy bezdymne, jako substancje nietrwałe, wykazują z czasem skłonność do rozkładu, która może doprowadzić do samorzutnego zapalenia się i nawet wybuchu. Od dłuższego czasu prowadzone są wysiłki, aby opracować metody, pozwalające zarówno oznaczyć w danej chwili stan stabilizacji nitrocelulozy (prochów), jak też zdać sobie sprawę, jak substancje te będą zachowywały się przy przechowywaniu ich w danych, zgóry wiadomych, warunkach. Ponieważ doświadczenia, wykonywane w niższych temperaturach, trwałyby zbyt długo, prowadzi się badania w temperaturze podwyższonej, co jednak nie jest zupełnie miarodajne, ponieważ szybkość rozkładu substancji nie rośnie z podwyższeniem temperatury równomiernie, lecz zmienia się skokami. Pozatem większość dotychczasowych metod polega na obserwowaniu barw mieszanych, o małej intenzywności, co jest zależne od indywidualnej wrażliwości obserwatora na barwy i wskutek tego nie może dawać dokładnych wyników. Inne metody, teoretycznie bez zarzutu, są bardzo skomplikowane i wymagają dużego nakładu pracy i czasu. Nic. L. Hansen zaproponował metodę o następującej zasadzie teoretycznej: Przy rozkładzie nitrocelulozy wywiązuje się tlenek azotu, który pod działaniem tlenu powietrza, przemienia się w dwutlenek, a z wodą (wilgocią) daje kwas azotawy i azotowy. Kwasy te wydzielają się prawdopodobnie bezpośrednio. W miarę wydzielania się kwasów, działają one na pozostałe cząsteczki nitrocelulozy, tworząc z niemi słabe kwasy, jak kwas octowy, szczawiowy i td. Kwasowość prochu zwiększa się wraz z rozkładem i stanowi miarę stabilizacji prochu w danej chwili. Przez wstrząsanie prób, ogrzanych poprzednio przez odpowiedni okres czasu do danej temperatury, z wodą — można kwasy te wyciągnąć i stężenie jonów wodoru w roztworze dokładnie oznaczyć elektrometrycznie. Liczba, charakteryzująca stężenie jonów wodoru, będzie zależała przedewszystkiem od mocnych kwasów, będących w roztworze; słabe kwasy z powodu ich niewielkiego stopnia dysocjacji będą na nią wywierały

wpływ minimalny. Według autora jest to metoda szybka, dokładna i niedopuszczająca omyłek, zależnych od indywidualności obserwatora.

W ostatnim numerze „Z. ges. Schiess- Sprengstoffw." ogłosił prof. Kast początek większej pracy „O wybuchowych solach amonu". Autor wychodzi z zasady, że zdolność wybuchowa soli amonu polega na zdolności utleniania się wodoru, zawartego w reszcie amonowej i jest tem większa, im mniejsze jest ciepło tworzenia się reszty kwasowej. Następnie, pod tym kątem widzenia rozpatruje własności szeregu soli amonowych. Azotek amonu porównywa z francuskim prochem B. F. i przekonywa się, że wykazuje on prawie te same ciśnienia, co proch porównywany; ponieważ azotek amonu rozkłada się stosunkowo powoli, posiada niską temperaturę wybuchu i tworzy gazy o wielkiej objętości, to byłby on idealnym materjałem wybuchowym miotającym, gdyby nie był tak bardzo lotny i gdyby gazy jego nie były trujące. Wprasowany do spłonki, nie jest również inicjatorem, ponieważ nie odchodzi ani pod działaniem lontu, ani zapalnika elektrycznego. Dalej podaje autor dane liczbowe, dotyczące azotynu i azotanu amonu oraz chloranu i nadchloranu amonowego. Azotyn amonowy nie nadaje się w praktyce do użycia, ponieważ rozpływa się w powietrzu i daje się przechowywać przez czas dłuższy tylko pod eterem. Azotan amonowy nie jest w stanie czystym — materjałem wybuchowym, nie zapala się i nie detonuje nawet pod wpływem silnych inicjatorów. Łatwo detonuje natomiast chloran amonu, zapala się i nie wybucha, ale przy tworzeniu się soli tej wyiązuje się tyle ciepła, że masa zapala się zamorzutnie. Własność tę stwierdziło wiele fabryk, które dawały trójnitrotoluol zanieczyszczony saletrą amonową, pochodzący z granatów pozostałych po wojnie, do materjałów wybuchowych; chloran potasu działał wówczas na saletrę amonową, tworzył się chloran amonu i cała masa zapalała się samorzutnie, powodując pożary fabryk. Nadchloran amonowy jest wrażliwszy na tarcie i uderzenie niż azotan; podczas gdy saletra amonowa, będąc ogrzaną, topi się i rozkłada powoli, chloran amonu spala się szybko, a będąc zamknięty, detonuje. Praca Kasta podaje wszelkie dane, dotyczące soli amonu, rozproszone w wielu pracach, w jednym artykule; pozwala to na szybkie zorjentowanie się w dość bogatym materjale doświadczalnym.

Z włoskich prac zasługują na uwagę dwa ciekawe artykuły D-ra M. Toneguttiego, napisane w centralnem Laboratorjum chemicznem włoskiej marynarki wojennej w Spezia. W jednej z nich p. t. „Stałość chemiczna materjałów wybuchowych jako własność addytywna", autor miesza ze sobą po dwa gatunki prochu typu palistytu (50% bawełny kolodjonowej) i typu korditu (58% nitrogliceryny, 37% nitrocelulozy, 5% wazeliny) o rozmaitej stałości chemicznej, to zn. takie, które przez krótsze lub dłuższe ogrzewanie znajdują się w rozmaitym stopniu rozkładu. Próbki te autor badał na stałość metodą Talianiego (zmodyfikowana metoda Obermuellera) i dowiódł, że stałość mieszanin równa się średniej stałości składników; liczby teoretycznie obliczone są prawie identyczne z liczbami, które dawały doświadczenia. W drugiej pracy swej „Stałość chemiczna prochów nitroglicerynowych" autor porównywuje rozmaite metody, stosowane przy badaniu prochów na stałość. Zagadnienie tu postawione można sformułować w następujący sposób: Czy proch, trwały chemicznie według jednej metody, jest tak samo trwały, przy badaniu go inną metodą. Odpowiedź na to pytanie jest negatywna. Autor porównywa metody Angeliego, Abla i Weinholda-Dewara (silvered vessel) i dochodzi do następujących wniosków: Badanie metodą Abla nie daje pewnego obrazu trwałości prochu; obojętna reakcja prochu nie jest identyczna z jego trwałością; w zwykłych balistytach niema zależności między kwasowością i trwałością prochu, stwierdzoną metodą Abla; jest natomiast ścisła zależność między kwasowością i trwałością prochu, stwierdzoną in-

nemi metodami; w prochach typu kordytu kwasowość wywołuje mniejszą trwałość, badaną metodą Abla, natomiast inne metody dają te same wyniki bez względu na to, czy proch jest kwaśny czy obojętny, a to na skutek szczególnego działania wazeliny, zawartej w kordytach.

Z rosyjskich autorów znalazłem tylko pracę prof. Sucharewskiego, członka wojskowego Komitetu technicznego w Moskwie. Jedna z prac jego p. t. „Promienie Roentgena jako kontrola dobroci lontów i spłonek" jest ciekawa z dwóch względów. Dla kontrolowania dobroci lontów były i poprzednio (od r. 1904) używane promienie Roentgena, ale ustaliło się przekonanie, że czas spalania się lontów zależy tylko od kształtu i przekroju „duszy" prochowej. Sucharewski natomiast dowodzi na zasadzie swych doświadczeń, że szybkość palenia się lontu zależy również od wielu innych czynników, jak od własności prochu lontowego, od jego gęstości i wilgotności, od sposobu i czasu przechowywania prochu i, co najważniejsze, od rodzaju powłoczki; dla przykładu porównywa dwa lonty, sporządzone z tego samego prochu lontowego, jeden — zwyczajny klejony, drugi zaś — gutaperkowy; przy tych samych wymiarach i gęstości duszy prochowej lont gutaperkowy palił się znacznie dłużej, niż normalny. (Dok. nast.).

---

† Śp. Dr. JÓZEF BURACZEWSKI

prof. Państw. Szkoły Przemysł. w Krakowie.

Urodzony w r. 1868 w Hodociszkach w ziemi wileńskiej, ukończył w r. 1887 szkołę realną i wstąpił do Instytutu Technologicznego w Petersburgu, skąd jednak po dwóch latach został wydalony za przynależność do stowarzyszeń wolnościowych i skazany na dwuletnie więzienie. Po uwolnieniu wyjeżdża do Zurychu, gdzie 1896 r. kończy studja na wydziale chemicznym politechniki, poczem zostaje asystentem technologji chemicznej w Państwowej Szkole Przemysłowej w Krakowie. Pracuje również w Zakładzie badania środków spożywczych. Za pracę nad izatyną otrzymuje tytuł doktora fil. na uniwersytecie w Zurychu. W r. 1907 zostaje profesorem chemji w Państwowej Szkole Przemysłowej.

Oto tytuły ważniejszych prac, które ogłosił: Studja nad barwikiem krwi i chlorofilem. — Jodowe pochodne strychniny i brucyny. — Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. — O produktach utlenienia strychnin bromowanych. — O działaniu chloru na strychninę, brucynę, cynchoninę, chininę i niektóre inne alkaloidy. — O ciałach bromowych i jodowych alkaloidu kurary. — O działaniu acetonu na dwujodostrychninę, bromowane produkty strychniny i na niektóre inne alkaloidy. — O czerwonych ciałkach brucyny. — O kwasie oxyprotosulfonowym. — O kwasie niebieskim. — O diastazie. — Oprócz powyższych publikacyj cały szereg prac nad utlenianiem węglowodorów.

Wybitny jako uczony, odznaczał się również szczególnem talentem pedagogicznym, zjednującym sobie serca młodzieży, wśród której szerzył żywy zapał do wiedzy, i w której sercach zdobył sobie trwałą i wdzięczną pamięć.

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy", Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
POD ZARZĄDEM KAZIMIERZA FIGWERA.